

**Darstellung und Eigenschaften
der Dekacarbonyl-dimetallate (-I) der VI. Nebengruppe
und neuer schwefelhaltiger Kohlenoxid-Komplexe
des Chroms**

von
Siegfried Birkle
aus
Mannheim



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546221_0039

**Darstellung und Eigenschaften
der Dekacarbonyl-dimetallate (-I) der VI. Nebengruppe
und neuer schwefelhaltiger Kohlenoxid-Komplexe
des Chroms**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt

von

Siegfried Birkle

aus

Mannheim

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 28. November 1968

Dekan: Universitätsprofessor Dr. H. Wegener

1. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. Behrens

2. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. K. Brodersen

Meinen lieben Eltern
und meiner lieben Frau

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter der Leitung von
Herrn Professor Dr. Helmut Behrens
ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. Helmut Behrens,
bin ich für wertvolle Anregungen und Diskussionen,
sowie das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen
zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Herrn Priv. Doz. Dr. Ekkehard Lindner
gilt mein besonderer Dank für die
Aufnahme, Diskussion und mühevollen Berechnungen
der IR-Spektren meiner sehr luftempfindlichen Verbindungen.

Ebenso danke ich Herrn Dr. Kurt Geibel
am Institut für Organische Chemie
für die Aufnahme und Diskussion der ^1H -NMR-Spektren.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

A L L G E M E I N E R T E I L

Seite

A) DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN DER DEKACARBONYL- DIMETALLATE(-I) DER VI. NEBENGRUPPE

Diskussion früherer Ergebnisse.....1

1) Neues präparatives Verfahren zur Darstellung
der zweikernigen Anionen $[M_2(CO)_{10}]^{2-}$
(M= Cr, Mo, W).....6

2) Diskussion der IR- und 1H -NMR-Spektren.....9

B) REDUKTION VON SUBSTITUIERTEN CHROMCARBONYLEN UND CYANO-KOMPLEXEN DES CHROMS UND NICKELS MIT Na bipy (bipy= Bipyridyl-2,2')

1) Reduktion von substituierten Chromcarbonylen
mit Na bipy.....18

2) Reduktion von $K_3[Cr(CN)_6]$ und $K_2[Ni(CN)_4]$
mit Na bipy.....20

C) DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN NEUER SCHWEFEL- HALTIGER KOHLENOXID-KOMPLEXE DES CHROMS

Diskussion früherer Ergebnisse.....24

1) Darstellung und Eigenschaften von Hydrogen-
sulfido-pentacarbonyl-chromat(+I).....30

2) Darstellung und Eigenschaften von Anionen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SR}]^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$) und $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SR}]^-$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})$).....	36
3) Über das Verhalten von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ gegen- über elementarem Schwefel.....	43
4) Diskussion der IR- und ^1H -NMR-Spektren	
a) IR-Spektren von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ und $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})]^-$	44
b) ^1H -NMR-Spektren von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ und $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})]^-$	47
c) IR-Spektren der Anionen $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SR}]^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$).....	50

EXPERIMENTELLE TEILE

ARBEITSMETHODIK.....	53
A) NEUES PRAPARATIVES VERFAHREN ZUR DARSTELLUNG DER ZWEIKERNIGEN VERBINDUNGEN $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$).....	55
B) REDUKTION VON SUBSTITUIERTEN CHROMCARBONYLEN UND CYANO-KOMPLEXEN DES CHROMS UND NICKELS MIT Na bipy ($\text{bipy} = \text{Bipyridyl-2,2'}$)	

I)	Reduktion von Pentacarbonyl-chrom(0)-Verbindungen $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ ($\text{L} = \text{pyr}, \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{NH}_3$) mit Na bipy.....	58
II)	Reduktion von $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{bipy}$ mit Na bipy.....	58
III)	Reduktion von $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ mit Na bipy.....	59
IV)	Reduktion von $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ mit Na bipy.....	60

C) DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN NEUER SCHWEFELHALTIGER KOHLENOXID-KOMPLEXE

I)	Darstellung und Eigenschaften von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$	62
II)	Darstellung und Eigenschaften von $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SH}]^-$	
1)	Durch Reduktion von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ mit Natriumamalgam.....	63
2)	Durch Reduktion von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ mit NaBH_4	64
3)	Durch Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit Na_2S	64
4)	Oxydation von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SH}]$ mit FeCl_3	65
III)	Darstellung und Eigenschaften der Mercaptodekacarbonyl-dichromate(0) der Zusammensetzung $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SR}]^-$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$)	
1)	Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit HSCH_3	67

2) Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$	
mit HSC_2H_5	67
3) Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$	
mit HSC_6H_5	68
IV) Darstellung und Eigenschaften von	
$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})]^-$	69
1) Oxydation von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})]$	
mit FeCl_3	70
V) Das Verhalten von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ gegenüber	
elementarem Schwefel.....	71
Z U S A M M E N F A S S U N G.....	73

A L L G E M E I N E R T E I L

A) DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN DER DEKACARBONYL-DI-METALLATE(-I) DER VI. NEBENGRUPPE

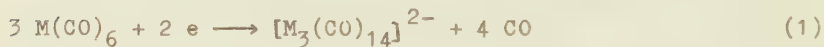
Diskussion früherer Ergebnisse

In den letzten Jahren wurden in zahlreichen Arbeiten Darstellungsweisen von mehrkernigen Carbonylmetallaten der 3d-Metalle beschrieben, in denen die Metallatome negative Oxydationsstufen einnehmen und in denen vorwiegend Metall-Metall-Bindungen vorliegen. Die als "Basenreaktion" bezeichnete Umsetzung von ein- und mehrkernigen Metallcarbonylen mit Alkalilaugen gestattet z.B. die Darstellung der mehrkernigen Carbonylmetallat-Anionen $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-1)}$ und $[\text{HfFe}_3(\text{CO})_{11}]^{-1)}$, wobei jeweils ein CO-Molekül zu Carbonat oxydiert wird.

Eine andere Möglichkeit, zu mehrkernigen Carbonylmetallaten zu gelangen, besteht in der Umsetzung von Metallcarbonylen mit O- und N-Basen, die unter Disproportionierung zur Bildung der komplexen Metall-Kationen und Carbonylmetallat-Anionen führt. Solche Reaktionen spielen sich z.B. bei der Umsetzung des $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit N-Basen ab, wobei durch Variierung der Reaktionsbedingungen die Anionen $[\text{Ni}_5(\text{CO})_9]^{2-2)}$ und

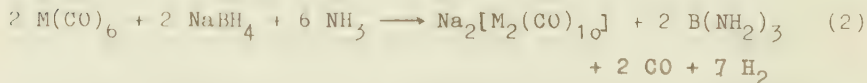
-
- 1) W.Hieber und G.Brendel, Z.anorg.allg.Chem. 289, 324 (1957).
 2) W.Hieber, J.Ellermann und E.Zahn, Z.Naturforsch. 18b, 589 (1963).

$[\text{Ni}_4(\text{CO})_9]^{2- 2,3)}$ zugänglich sind. Eine einfache und elegante Methode zur Darstellung einiger mehrkerniger Carbonylmetallate besteht in der direkten Reduktion von Metallcarbonylen mit Metallamalgamen bzw. NaBH_4 in indifferenten organischen Lösungsmitteln wie Äther und THF. So konnten durch Reduktion des $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit Lithiumamalgam das dreikernige Carbonyl-nickolat-Anion $[\text{Ni}_3(\text{CO})_8]^{2- 4)}$ und bei der Umsetzung der Hexacarbonyle der VI. Nebengruppe mit NaBH_4 in THF die dreikernigen Verbindungen $[\text{M}_3(\text{CO})_{14}]^{2- 5)}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) gemäß:



isoliert werden, wobei es notwendig ist, das bei der Reaktion eliminierte CO aus dem System zu entfernen.

Nach Untersuchungen von H. Behrens und Mitarbeiter⁵⁾ eignet sich das Ammonosystem infolge seiner geringen Protonenaktivität vorzüglich zur Darstellung besonders oxydationsempfindlicher Carbonylmetallate. So bilden sich bei der Umsetzung der Metallhexacarbonyle der Chromgruppe mit NaBH_4 in flüssigem NH_3 gemäß:



($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)

3) W. Hieber, W. Kroder und E. Zahn, Z. Naturforschg. 15b, 325 (1963).

4) W. Hieber und J. Ellermann, Z. Naturforschg. 18b, 595 (1963).

5) H. Behrens und W. Haag, Chem. Ber. 94, 312 (1961).

die gelben Dinatrium-dekacarbonyl-dimetallate, denen auf Grund IR-spektroskopischer Untersuchungen⁵⁾ die gleiche Struktur wie dem isoelektronischen Mangancarbonyl $Mn_2(CO)_{10}$ (Modelle der Punktgruppe D_{4h} bzw. D_{4d}) zugeordnet wurde. Vor kurzem gelang W.A.G.Graham und Mitarbeiter⁶⁾ durch Umsetzung von $Na[M(CO)_5]$ ($M = Mn, Re$) mit den Hexacarbonylen $M'(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$) in Diglym bei höheren Temperaturen gemäß:



erstmal die Bildung von gemischten Carbonylmetallat-Anionen, für die Metall-Metall-Bindungen von Metallen der VI. und VII. Nebengruppe charakteristisch sind. Über die Strukturen der genannten Anionen weiß man bis auf einige Ausnahmen bislang wenig. Für die zweikernigen, mit $Mn_2(CO)_{10}$ isoelektronischen Anionen $[Fe_2(CO)_8]^{2-}$ und $[MM'(CO)_{10}]^-$ ($M = Mn, Re$; $M' = Cr, Mo, W$)^{5,6)} wird auf Grund von IR-Spektren eine Struktur mit endständigen CO-Gruppen und einer Metall-Metall-Bindung angenommen. Für das Ion $[HFe_3(CO)_{11}]^{2-}$ wird auf Grund zahlreicher Strukturuntersuchungen cyclische Struktur vorgeschlagen⁷⁾, die sich vom $Fe_2(CO)_9$ durch Ersatz einer Brücken-CO-Gruppe durch eine cis- $Fe(CO)_4$ -Gruppe ableitet, während eine zweite CO-Brücke durch eine symmetrisch

6) U.Anders und W.A.G.Graham, J.Amer.chem.Soc. 89,539 (1967).

7) L.F.Dahl und J.F.Blount, Inorg.Chem. 4,1373 (1965).

gebundenes Brückenwasserstoffatom ersetzt ist (Abb.1).

Über die Strukturen der mehrkernigen Carbonyl-niccolate sowie der dreikernigen Verbindungen $[M_3(CO)_{14}]^{2-}$ (M= Cr, Mo) ist bislang nichts bekannt.

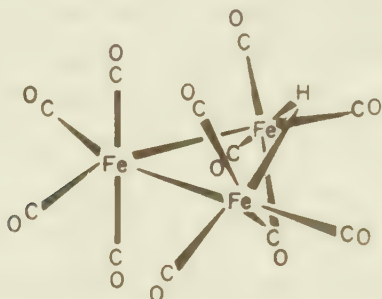
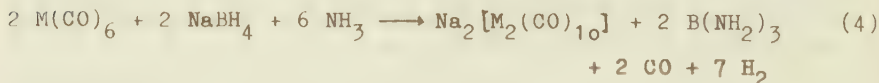


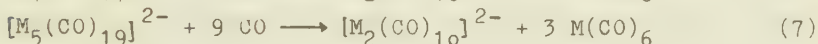
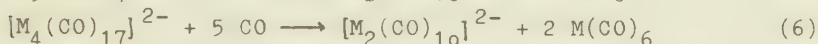
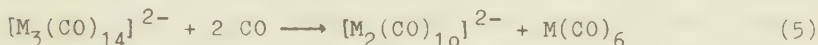
Abb.1: Struktur des Anions $[HFe_3(CO)_{11}]^-$

Wie bereits erwähnt, konnten H.Behrens und Mitarbeiter⁵⁾ durch Reduktion der Hexacarbonyle der Chromgruppe mit $NaBH_4$ in flüssigem NH_3 bei 60° und längeren Reaktionszeiten im Einschlußrohr die zweikernigen Anionen $[M_2(CO)_{10}]^{2-}$ gemäß:



in kleineren Ausbeuten zugänglich machen. Dabei hat sich ge-

zeigt, daß die Reaktion nur im Falle des Chroms relativ übersichtlich verläuft, beim Molybdän und Wolfram dagegen Gemische höherkerniger Anionen auftreten, die nur bei sehr langen Reaktionszeiten unter teilweiser Aufnahme des primär entbundenen CO nach den Gleichungen:



(M= Mo, W)

in die gelben zweikernigen Dekacarbonyl-dimetallate übergehen.

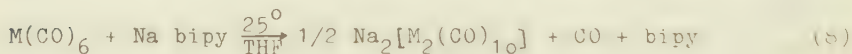
Weiterhin gelang es R.G.Hayter⁸⁾ durch Reduktion der genannten Hexacarbonyle mit Natriumamalgam in THF unter UV-Bestrahlung, die Natriumsalze $Na_2[M_2(CO)_{10}]$ (M= Cr, Mo, W) in Lösung darzustellen. Durch Fällung mit $[N(C_2H_5)_4]J$ erhielt er schließlich Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[N(C_2H_5)_4]_2[M_2(CO)_{10}]$, die sich jedoch, wie später noch gezeigt wird, auf Grund ihrer IR-Spektren uneinheitlich erwiesen.

8) R.G.Hayter, J.Amer.chem.Soc. 88,4376 (1966).

1) Neues präparatives Verfahren zur Darstellung der zweikernigen Anionen $[M_2(CO)_{10}]^{2-}$ ($M = Cr, Mo, W$)

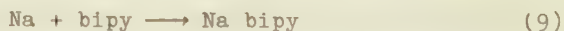
Nachdem S.Herzog und Mitarbeiter⁹⁾ in zahlreichen Arbeiten über die vorzüglichen Reduktionseigenschaften von Na bipy (bipy = Bipyridyl-2,2') bei der Synthese von Bipyridyl-2,2'-Metall-Komplexen niederer Oxydationsstufen berichteten, erschien es sinnvoll, in analoger Weise auch die Hexacarbonyle zu reduzieren, um auf diesem Wege zu analysenreinen Carbonylmetallaten der VI. Nebengruppe zu gelangen.

Setzt man die Hexacarbonyle des Chroms, Molybdäns und Wolframs mit Na bipy im Molverhältnis 1:1 um, so entstehen unter Entfärbung der rotviolettten Lösung nach:



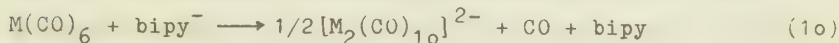
augenblicklich in fast quantitativer Ausbeute die entsprechenden Anionen $[M_2(CO)_{10}]^{2-}$, wobei in jedem Falle genau 1 Mol CO/Mol $M(CO)_6$ freigesetzt wird.

Diese Methode läßt sich in eleganter und für größere präparative Ansätze geeigneter Weise modifizieren, indem man die Hexacarbonyle mit fein verteiltem Natrium und geringen (katalytischen) Mengen bipy in THF bei Raumtemperatur reduziert. Dabei reagiert das Natrium gemäß Gleichung(9):



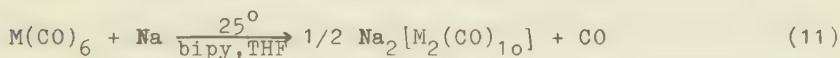
9) S.Herzog und R.Traube, Z.Chem. 2, 208 (1962).

zuerst zu Na bipy, das durch die Rotviolettfröbung der Natriumoberflöche erkennbar ist. Durch Diffusion kommt das Na bipy mit dem gelösten Metallcarbonyl $M(CO)_6$ in Beröhrung und reagiert mit diesem unter Entföbung gemöß:



(M= Cr, Mo, W),

wobei das gebildete bipy erneut gemöß Gleichung(9) in den Prozeß eingreift. Die insgesamt ablaufende Bruttoreaktion besteht also nur in einer katalytischen Reduktion entsprechend:



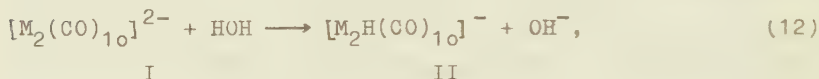
(M= Cr, Mo, W)

Nachdem das Reduktionspotential des Systems Na/bipy wöhrend der gesamten Reaktionsdauer praktisch konstant bleibt und der Endpunkt durch die bleibende Rotviolettfröbung des Na bipy angezeigt wird, besitzt die Umsetzung nach Gleichung (11) besonders große Vorteile. Die Oberflöchenbeschaffenheit des Natriums und eine gute Durchmischung der Partner sind für die Reaktionsgeschwindigkeit und vor allem für die Ausbeuten von erheblicher Bedeutung. So tritt bei Verwendung von staubfeinem Natrium bereits ein CO-Abbau des betreffenden Carbonylmetallat-Anions ein, wobei vermutlich auch das ex-

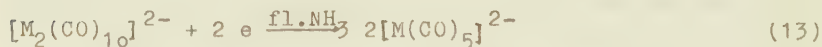
plosible Natrium-äthin-diolat $[\text{NaCO}]_2^{10)}$ gebildet wird. Diese Beobachtung läßt sich durch Versuche in Einschlußrohren bei 25° bestätigen, denn die gefundene CO-Menge nimmt bei Zunahme der Natriumoberfläche stark ab.

Die nach diesem Verfahren zugänglichen zweikernigen Anionen sind äußerst rein und entstehen in Ausbeuten bis zu 90%.

Die Dekacarbonyl-dimetallate(-I) unterliegen in wässriger Lösung einer teilweisen Hydrolyse gemäß:



sodaß nach einiger Zeit, besonders beim Erwärmen, ein Gemisch der Anionen (I,II) ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) vorliegt, was durch Fällung mit $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+\text{J}^-$ nachgewiesen werden kann⁵⁾. Bei der Reduktion der Anionen $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ mit Natrium im Ammonosystem bilden sich gemäß:



die Pentacarbonylmethylate(-II) der Chromgruppe, wobei im Falle des Molybdäns und Wolframs die gebildeten einkernigen Anionen mit der blauen Lösung von Natrium in flüssigem NH_3 zum Teil weiterreagieren und dabei undefinierbare Abbau-
produkte gebildet werden.

10) E. Weiß und W. Büchner, Helv. chim. acta 46, 1121 (1963).

2) Diskussion der IR- und ^1H -NMR-Spektren

Die Interpretation der IR-Spektren der zweikernigen Dekacarbonyl-dimetallat(-I)-Anionen des Chroms, Molybdäns und Wolframs gestaltete sich bisher überaus schwierig, da die nach den bisher in der Literatur bekannten Darstellungsverfahren^{5,8)} gebildeten Anionen zweifellos nicht rein waren und außerdem das Lösungsmittel THF die IR-Spektren außerordentlich komplex gestaltete.

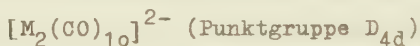
Verwendet man bei der Aufnahme der IR-Spektren dagegen das noch wesentlich polarere Lösungsmittel CH_3CN , so werden die Spektren der Anionen $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) im 5μ -Bereich erstaunlich übersichtlich. Im wesentlichen sind jetzt nur mehr drei intensive CO-Absorptionen zu beobachten, was eindeutig für eine auch schon früher speziell für das $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ postulierte D_{4d} - oder D_{4h} -Symmetrie⁵⁾ spricht, zwischen denen schwingungsspektroskopisch bekanntlich nicht unterschieden werden kann¹¹⁾. Indessen kommen CO-Brücken, wie sie von R.G.Hayter⁸⁾ angenommen werden, nicht in Frage. Auch eine mögliche Isomerie zwischen zwei Strukturen mit verbrücktem und unverbrücktem CO, wie sie beim $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bekannt ist, läßt sich ausschließen. Diskutiert man aber, wie vor allem schon beim $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ¹²⁾ nachgewiesen wurde, für die $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ -Anionen D_{4d} -Symmetrie, so sind durch Reduktion der reduzierbaren Darstellungen für die Punktgruppe D_{4d} die

11) E.Lindner und H.Behrens, Spectrochim.Acta 1967, 3025, Vol.23A.

12) L.F.Dahl, E.Ishishi und R.Rundle, J.Chem.Phys. 26, 1750 (1957).

in Tab.1 beschriebenen C-O-, M-C- und M-M-Valenz- sowie M-C-O-Deformationsschwingungen zu erwarten.

Tab.1: Aufteilung der C-O-, M-C- und M-M-Valenz- sowie der M-C-O-Deformationsschwingungen in den Anionen



Valenzschwingungen $\Gamma = 5 A_1 + 4 B_2 + 2 E_1 + 2 E_2 + 2 E_3$
(gesamt)

$\nu(C-O)$ und $\nu(M-C)$ $\Gamma = 2(2 A_1 + 2 B_2 + E_1 + E_2 + E_3)$
davon IR-aktiv $2(2 B_2 + E_1)$

$\nu(M-M)$ $\Gamma = A_1$

$\delta(M-C-O)$ $\Gamma = A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + 3 E_1 + 2 E_2$
 $+ 3 E_3$

davon IR-aktiv $B_2 + 3 E_1$

Aus Tab.2 geht hervor, welche IR-aktiven Schwingungen im Bereich von $4000-200 \text{ cm}^{-1}$ zugerechnet werden.

Tab.2: IR-Absorptionsspektren der zweikernigen Komplexe
 $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ (M= Cr, Mo, W) im Bereich von 4000-
 200 cm^{-1} (Lösung in CH_3CN).

Verbindung	$\nu(\text{C-O})$	$\delta(\text{M-C-O})$	$\nu(\text{M-C})$
M = Cr	(1983,5 ss)	676 st	495 s-m (E_1)
	1917 m-st (B_2)	666 st	470 ss
	1890 sst (E_1)	618 s	420 ss ?
	1793,5 m-st (B_2)	562 ss	410 ss ?
M = Mo	(1983 ss)	648 ss ?	426 s
	1937 m (B_2)	599 st (E_1)	414 s
	1895 sst (E_1)	558 s	
	1795 m-st (B_2)	534 ss	
M = W	(1978 ss)	678 ss ?	442 ss
	1943 m-st (B_2)	590 st	413 s-m (E_1)
	1893,5 sst (E_1)	584 st	
	1794,5 m-st (B_2)	542 s	

Die in CH_3CN aufgenommenen Spektren der Dekacarbonyl-di-metallate(-I), $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ (M= Cr, Mo, W), lassen sich nun, insbesondere im Bereich endständiger CO-Gruppen, zwanglos mit

den nach der angenommenen Punktgruppe D_{4d} berechneten in Übereinstimmung bringen. Bei der langswelligen C-O-Bande, die zwischen mittlerer und starker Intensität erscheint, handelt es sich um die asymmetrische Streckschwingung (B_2) der axialen CO-Gruppen und nicht etwa um die Schwingung einer CO-Brücke, bei der äußerst schwachen langswelligen Bande (ca. 1980 cm^{-1}) dagegen um eine vermutlich IR-verbotene ($A_1?$)-Schwingung. Die insgesamt langswellige Lage der CO-Bande wird verständlich, wenn man bedenkt, daß im Prinzip jedes Metallatom eine negative Ladung trägt, von der es sich durch eine verstärkte $d_{\pi}-p_{\pi}$ -M-C-O-Rückgabebindung zu entlasten versucht.

Abb.2 gibt einen Einblick in die IR-Spektren der Anionen $[M_2(CO)_{10}]^{2-}$ ($M = \text{Cr, Mo, W}$) im Bereich endständiger CO-Gruppen (Lösung in CH_3CN).

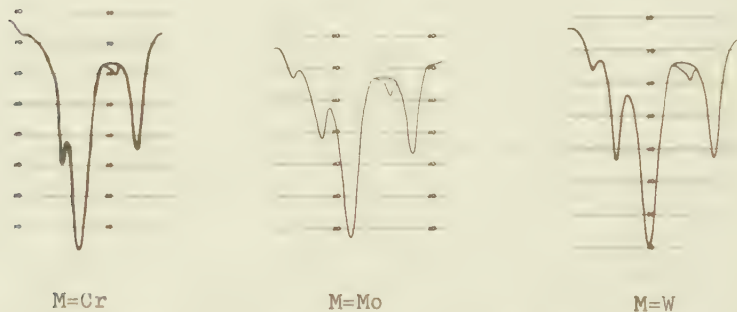


Abb.2: IR-Absorptionsbanden der zweikernigen Komplexe $\text{Na}_2[M_2(\text{CO})_{10}]$ ($M = \text{Cr, Mo, W}$) im Bereich von $2050-1750\text{ cm}^{-1}$ (Lösung in CH_3CN).

Die bei ca. 1830 cm^{-1} auftretende Absorption ist auf das Lösungsmittel, CH_3CN , zurückzuführen.

Vergleicht man die in der Literatur⁸⁾ diskutierte (hypothetische) CO-verbrückte Anordnung (D_{2h} -Symmetrie) mit der im Falle der $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ -Anionen sicherlich vorliegenden D_{4d} -(D_{4h})-Struktur, so wären 4 C-O-Valenzschwingungen der Rassen $2\text{ B}_{1u} + \text{B}_{2u} + \text{B}_{3u}$ und eine Keto($>\text{C}=\text{O}$)-Valenzschwingung der Rasse B_{3u} IR-aktiv. Schon vor längerer Zeit sind aber von verschiedenen Autoren¹³⁾ IR-Spektren von zweikernigen Halogenmetallcarbonylen des Typs $[\text{M}(\text{CO})_4\text{X}]_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) veröffentlicht worden, denen auf Grund von Röntgenstrukturuntersuchungen¹⁴⁾ D_{2h} -Symmetrie zukommt und die sich, was Anzahl, Intensität und Lage der Banden betrifft, ganz erheblich von den Spektren der zweikernigen Dekacarbonyl-dimetallat(-I)-Anionen der VI. Nebengruppe unterscheiden.

Im übrigen sind die Spektren der in CH_3CN gelösten Tetraäthyl-ammoniumsalze $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2 [\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$, die durch Umsetzung von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ mit den aus den Hexacarbonylen und Na bipy erhaltenen Natriumsalzen $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ völlig analog.

13) M.A.El-Sayed und H.D.Kaes, Inorg.Chem. 2,158 (1963);
L.E.Orgel, ebenda 3,303 (1964).

14) L.F.Dahl und C.Weir, Acta Cryst. 16,611 (1963).

Auf Grund der diskutierten Ergebnisse wird deshalb für die drei Anionen $[M_2(CO)_{10}]^{2-}$ ($M = Cr, Mo, W$) ein Strukturmodell der Symmetriepunktgruppe D_{4d} vorgeschlagen.



Abb.3: Strukturmodell für die zweikernigen Anionen $[M_2(CO)_{10}]^{2-}$ ($M = Cr, Mo, W$) Punktgruppe D_{4d} .

Zu dem gleichen Ergebnis gelangte auch L.F.Dahl auf Grund von Röntgenstrukturuntersuchungen, die jedoch noch nicht ganz abgeschlossen sind¹⁵⁾. Aus Vergleichsgründen wurde schließlich auch das Spektrum des Hydrids $[N(C_2H_5)_4][Cr_2H(CO)_{10}]$ aufgenommen und gefunden, daß die von R.G.Hayter⁸⁾ angegebenen Absorptionsbanden mit den selbst gemessenen praktisch übereinstimmen.

15) L.F.Dahl, Privatmitteilung.

Tab.5: IR-Absorptionsspektrum von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}_2\text{H}(\text{CO})_{10}]$
im Bereich von $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$

$\nu(\text{C-O})$	$\delta(\text{Cr-C-O})$	$\nu(\text{Cr-C})$	Phase
2036 ss-s (A_1)	668 st (E_1)	465 s-m (E_1)	Lsg. in CH_3CN
----- (B_2)	562 ss	418 ss (B_2)	
1944 sst (E_1)	534 s		
1881 m (B_2)			

2039 ss (A_1)
1965 m (B_2)
1925 sst (E_1)
1868 m-st (B_2)

fest/KBr

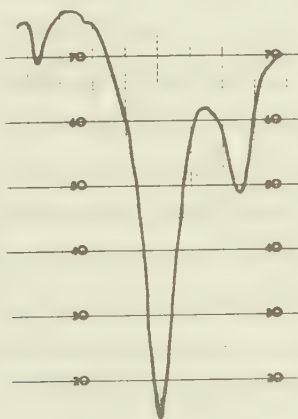


Abb.4: IR-Spektrum von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}_2\text{H}(\text{CO})_{10}]$ im $5\mu\text{-}$
Bereich (Lösung in CH_3CN).

Somit sind die C-O-Valenzschwingungen im $[\text{Cr}_2\text{H}(\text{CO})_{10}]^-$ -Anion wegen der geringeren Ladung des Chroms gegenüber dem $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ -Anion nach höheren Frequenzen verschoben. Dies kann als indirekter Beweis dafür angesehen werden, daß bei den diamagnetischen, zweikernigen Anionen $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ eine unmittelbare Metall-Metall-Bindung vorliegen muß, die Metalle also nicht, wie früher vermutet, in jedem Falle über eine H-Brücke verknüpft sind. Zur vollständigen Strukturaufklärung der genannten Anionen wurden weiterhin die ^1H -NMR-Spektren dieser Verbindungen aufgenommen, um den Beweis zu erbringen, daß es sich bei den Komplexen $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ um protonenfreie Anionen handelt. Tatsächlich konnten selbst bei gesättigten Lösungen in THF keinerlei Protonensignale beobachtet werden, die auf das Vorliegen einer Hydrogenverbindung schließen lassen. Im Gegensatz dazu zeigen die ^1H -NMR-Spektren der Hydrogen-dekacarbonyl-dimetallate des Chroms, Molybdäns und Wolframs die bereits in der Literatur⁸⁾ gefundenen τ -Werte (z.B. für $[\text{Cr}_2\text{H}(\text{CO})_{10}]^-$ 129,98 bezogen auf THF 16,25 für α -Protonen und 18,15 für β -Protonen). Wie schon aus der Diskussion der IR-Spektren hervorgeht, neigen die Dekacarbonyl-dimetallate bei höheren Konzentrationen zur Komplexbildung mit dem Solvens THF, was eindeutig durch die Entartung der ursprünglich ungleichwertigen Protonen des THF und einer Verschiebung der Protonensignale nach niedrigeren Feldern zum Ausdruck kommt. Die besonders starke Verschiebung der β -Protonen um 2 ppm ist auf eine

verstärkte Wechselwirkung dieser Protonen mit den negativen Sauerstoffatomen der endständigen CO-Gruppe zurückzuführen. Weniger stark beeinflusst scheinen die α -Protonen zu sein (Verschiebung um 1,0 ppm), worauf die zufällige Entartung der beiden Protonensignale einer gesättigten Lösung von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ in THF zurückzuführen sein dürfte. Nach dem berechneten Intensitätsverhältnis der entarteten und der für reines THF charakteristischen Protonensignale läßt sich ableiten, daß bei einer Konzentration von ca. 60 mmol $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ / l THF statistisch etwa 80% der Anionen verstärkte Wechselwirkung zum Lösungsmittel ausüben (Abb.5).

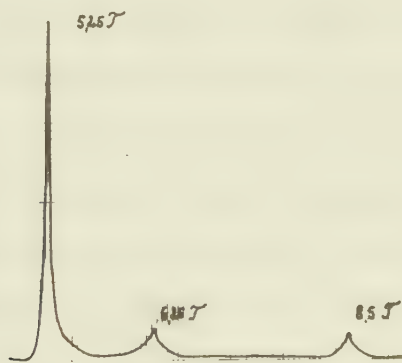


Abb.5: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ in THF von
ca. 60 mmol/l

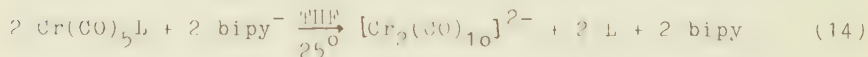
B) REDUKTION VON SUBSTITUIERTEN CHROMCARBONYLEN UND CYANO-
KOMPLEXEN DES CHROMS UND NICKELS MIT Na bipy (bipy= Bipyri-
dyl-2,2')

1) Reduktion von substituierten Chromcarbonylen mit Na bipy

Nachdem sich in einfachen und übersichtlichen Reaktionen die Hexacarbonyle der VI. Nebengruppe mit Na bipy in THF unter CO-Eliminierung zu den zweikernigen Dekacarbonyl-dimetallaten(-I) $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ (M= Cr, Mo, W) reduzieren lassen, interessierte natürlich die Frage, wie sich substituierte Hexacarbonyle gegenüber Na bipy verhalten.

Diesbezügliche Versuche haben nun gezeigt, daß derartige Umsetzungen grundsätzlich verschieden ablaufen, je nachdem, ob man von den Penta- oder Tetracarbonylstufen des Chroms ausgeht.

Pentacarbonyl-chrom(0)-Verbindungen des Typs $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ (L = pyr, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, NH_3) setzen sich mit einer äquimolaren Menge von Na bipy in THF in einer einheitlich verlaufenden Reaktion gemäß:



glatt zum zweikernigen Dekacarbonyl-dichromat(-I) um, wobei der Ligand abgespalten wird.

Weniger übersichtlich verläuft dagegen die Umsetzung der

Tetracarbonylverbindung $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{bipy}$. Während mit Na bipy in THF überhaupt keine Reaktion zu beobachten ist, färbt sich die ursprünglich rote Reaktionslösung unter teilweiser CO-Eliminierung mit metallischem Natrium und katalytischen Mengen bipy bereits bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden tintenblau und schließlich grün. Nach gasanalytischen Befunden werden hiernach bei verschiedenen Versuchen CO-Volumina von 0,49-0,68 Mol CO/Mol $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{bipy}$ freigesetzt. Bei extrem langen Reaktionszeiten wird indessen überhaupt kein CO mehr gefunden, was die Vermutung nahelegt, daß das anfangs eliminierte CO mit Natrium Sekundärreaktionen eingeht.

Aus der Reaktionslösung läßt sich durch Zugabe von Petroläther eine blau-schwarze, äußerst luftempfindliche diamagnetische Substanz isolieren, die sich trotz mehrfachen Umfällens weder IR-spektroskopisch, noch analytisch eindeutig identifizieren läßt. Aus den IR-Spektren und dem Chromatogramm ergeben sich jedoch Anhaltspunkte für das Vorliegen eines Substanzgemisches, in dem wahrscheinlich auch bipy-haltige Tricarbonyl-chromat-Anionen negativer Oxydationsstufe vorliegen.

Es sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß bereits W.Hieber und Mitarbeiter^{16,17)} bei Reduktionsversuchen an

16) J.Peterhans, Dissertat.Techn.Hochschule München 1961.

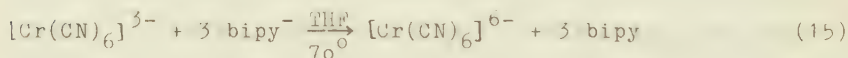
17) W.Hieber und A.Zeidler, Z.anorg.allg.Chem. 329,98 (1964).

substituierten Metallcarbonylen des Chroms, Eisens und Kobalts keine substituierten Carbonylm Metallat-Anionen gewinnen konnten.

2) Reduktion von $K_3[Cr(CN)_6]$ und $K_2[Ni(CN)_4]$ mit Na bipy

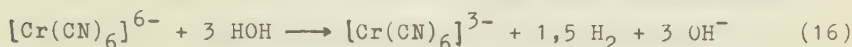
Im Rahmen der beschriebenen Untersuchungen über das Verhalten reiner und substituierter Metallcarbonyle der Chromgruppe lag es nahe, die Reduktionswirkung von Na bipy auch am Hexacyano-chromat(+III)-Anion $[Cr(CN)_6]^{3-}$ zu prüfen, um auf diesem einfachen Wege zum Hexacyano-chromat(0)-Anion $[Cr(CN)_6]^{6-}$ zu gelangen, das mit $Cr(CO)_6$ isoelektronisch ist.

Tatsächlich wird eine Suspension von $K_3[Cr(CN)_6]$ in THF durch überschüssiges Natriummetall und geringe Mengen bipy gemäß:

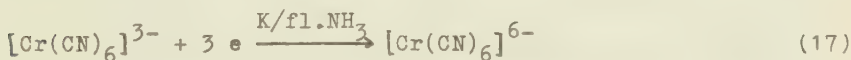


in grünes $K_3Na_3[Cr(CN)_6]$ überführt, wobei das Lösungsmittel durch Na bipy violett gefärbt ist. Die in flüssigem NH_3 gereinigte Verbindung ist analytisch und IR-spektroskopisch abgesichert, jedoch ergibt sich nach magnetochemischen Befunden ein nicht erwarteter schwacher Paramagnetismus von $\mu_{\text{eff.}} = 0,37 \text{ B.M.}$, der auf geringe Verunreinigungen zurückzuführen sein dürfte. Bei dem grünen $[Cr(CN)_6]^{6-}$ -Anion handelt

es sich um eine luftstabile, jedoch äußerst hydrolyseempfindliche Verbindung, die bereits in Alkohol, noch leichter in Wasser nach:



zum $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Anion oxydiert wird, wobei genau 1,5 Mol H_2 /Mol $\text{K}_3\text{Na}_3 [\text{Cr}(\text{CN})_6]$ freigesetzt werden, wie es der Oxydation von $\text{Cr}(0)$ zu $\text{Cr}(+\text{III})$ entspricht. $\text{K}_6[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ wurde bereits früher von E.A.Heintz¹⁸⁾ auf einem anderen Wege durch Reduktion von $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ mit äquivalenten Mengen Kalium in flüssigem NH_3 gemäß:



dargestellt. Es sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß das $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{6-}$ -Anion bislang nicht IR-spektroskopisch untersucht wurde.

Einen wesentlich anderen Verlauf nimmt dagegen die analoge Umsetzung mit $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, die nicht, wie erwartet, zum $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$ -Anion, sondern unter CN^- -Abspaltung nach:

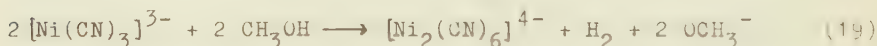


18) E.A.Heintz, J.inorg.nuclear.Chem. 21,262 (1961).

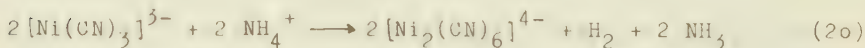
zum grünen, polymeren $[\text{Ni}(\text{CN})_3]^{3-}$ -Anion führt.

Auch bei den Reaktionen von $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ mit aromatischen Aminen in flüssigem NH_3 entsteht nach früheren Untersuchungen¹⁹⁾ von H.Behrens und A.Müller Tricyano-niccolat(0).

Die in flüssigem NH_3 gereinigte, analytisch und IR-spektroskopisch sichergestellte Verbindung, weist einen Paramagnetismus ($\chi_g = 2,92 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) auf, den die paramagnetischen $\text{Ni}(\text{CN})_3$ -Glieder am Anfang und Ende einer polymeren $\text{Ni}(\text{CN})_3$ -kette mit Ni-Ni-Bindungen hervorrufen. Das polymere $[\text{Ni}(\text{CN})_3]^{3-}$ -Anion wird sehr leicht durch protonenaktive Lösungsmittel wie Methanol oxydiert, wobei unter Eliminierung von 0,5 Mol H_2 -g-Atom Ni gemäß:



Oxydation zum zweikernigen, roten Hexacyano-diniccolat(+I)²⁰⁾ erfolgt. In Wasser geht die Oxydation bis zum $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Anion weiter, was eindeutig aus der doppelt so großen H_2 -Menge hervorgeht. Im Unterschied zum tetraedrisch gebauten komplex-Ion $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$ ²¹⁾ reagiert das polymere $[\text{Ni}(\text{CN})_3]^{3-}$ -Anion mit NH_4Cl in flüssigem NH_3 gemäß:



19) A.Müller, Dissertat. Technische Hochschule München, 1965.

20) E.Sayed und R.K.Sheline, J.Amer.chem.Soc. 78, 702 (1956).

21) A.B.Burg und J.C.Dayton, J.Amer.chem.Soc. 71, 3233 (1949).

ebenfalls zum Bellucci-Salz, wobei die Ni-Ni-Bindungen teilweise gespalten werden.

Das durch Reduktion von $K_3[Cr(CN)_6]$ mit Na bipy erhaltene $[Cr(CN)_6]^{6-}$ -Anion zeigt im IR-Spektrum eine für endständige CN-Gruppen ungewöhnlich langwellige Absorptionsbande bei 1939 cm^{-1} (fest/KBr), die der bei Annahme von oktaedrischer Symmetrie O_h dreifach entarteten C-N-Valenzschwingung der Rasse T_{1u} entspricht.

Das IR-Spektrum des vermutlich polymeren $[Ni(CN)_3]^{3-}$ -Anions weist in fest/KBr zwei Absorptionen (ca. 2055 cm^{-1} (A_{2u}); 1984 cm^{-1} (E_u)) geringer Halbwertsbreite auf, die endständigen CN-Gruppen zuzuordnen sind. Danach könnte diesem Anion eine polymere Struktur zukommen, in der die einzelnen $Ni(CN)_3$ -Einheiten in Schichten auf Lücke angeordnet sind (D_{3d} -Symmetrie).



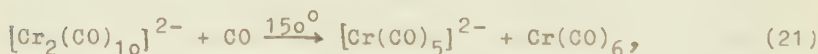
Abb.6: Strukturmodell des polymeren $[Ni(CN)_3]^{3-}$ -Anions

C) DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN NEUER SCHWEFELHALTIGER
KOHLENOXID-KOMPLEXE DES CHROMS

Diskussion früherer Ergebnisse

H.Behrens und W.Haag⁵⁾ konnten in früheren Untersuchungen zeigen, daß das Dekacarbonyl-dichromat-Anion infolge seiner Reaktionsfähigkeit für die Darstellung neuer CO-Komplexe des Chroms in verschiedenen Oxydationsstufen besonders geeignet ist.

Wie bereits erwähnt, wird das zweikernige Anion durch die blauen Lösungen der Alkalimetalle in NH_3 unter Aufspaltung der Metall-Metall-Bindung zum einkernigen Pentacarbonylchromat(-II) $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ reduziert, das mit $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ isoelektronisch ist. Dieses pentacarbonylchromat(-II) entsteht auch durch Disproportionierung²²⁾ von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ in Gegenwart von CO gemäß:



wobei das gleichzeitig entstehende $\text{Cr}(\text{CO})_6$ leicht abgetrennt werden kann.

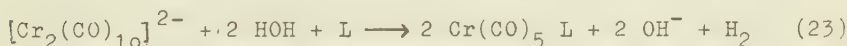
Andererseits unterliegt eine wässrige Lösung von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ einer teilweisen Hydrolyse nach:

22) H.Behrens und J.Vogl, Chem.Ber. 96,2220 (1963).

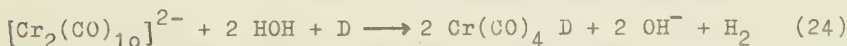


Wie U.Anders und W.H.G.Graham⁶⁾ durch ¹H-NMR-Spektroskopie sowie L.B.Handy, P.M.Treichel, L.F.Dahl und R.G.Hayter²³⁾ durch Röntgenstrukturanalyse nachweisen konnten, liegt im $[\text{Cr}_2\text{H}(\text{CO})_{10}]^{-}$ -Anion eine Dreizentren-Chrom-Wasserstoff-Chrom-Bindung mit einer linearen Verknüpfung der Atome vor.

Führt man die gleiche Reaktion bei Gegenwart von N- und P-Donatoren⁵⁾, wie NH_3 , primären Aminen oder Phosphinen durch, so erfolgt unter H_2 -Entwicklung und Aufspaltung der Chrom-Chrom-Bindung Oxydation zu substituierten Chromcarbonylen, wobei je nach Versuchsbedingungen Penta-, Tetra- oder Tricarbonylstufen z.B. nach den Gleichungen:



(L= NH_3 , $\text{H}_2\text{N-R}$; R= Alkyl, Aryl)



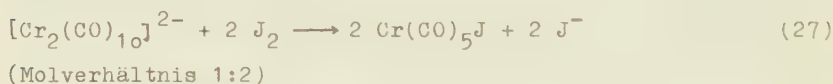
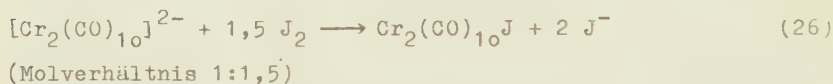
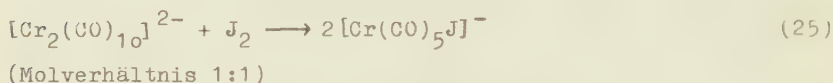
(D= bipy, phen, Diphosphinoäthan (DP))

entstehen.

Grundsätzlich anders verlaufen dagegen die Reaktionen des $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit elementarem Jod, die ebenfalls von

23) L.B.Handy, P.M.Treichel, L.F.Dahl und R.G.Hayter, J.Amer. chem.Soc. 88,366 (1966).

H.Behrens und Mitarbeitern^{24,25)} untersucht wurden. Je nach verwendetem Molverhältnis $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}] : \text{J}_2$ werden hierbei entweder das diamagnetische $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]^-$ -Anion, das auch von anderen Autoren²⁶⁾ beschrieben wurde und das sich vom $\text{Cr}(\text{CO})_6$ durch Ersatz einer CO-Gruppe durch J^- ableitet sowie die beiden paramagnetischen Neutral-Komplexe $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}$ und $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ gebildet:



Letztere sind gegenüber Luftsauerstoff verhältnismäßig unempfindlich, zersetzen sich jedoch bereits bei Raumtemperatur und sind nur unterhalb -25° stabil.

Wie aus Tab.6 hervorgeht, konnten mit Ausnahme des $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}$ noch weitere Anionen- und Neutral-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}]^-$, $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}$, $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{X}]^-$ und $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{X}$ ($\text{X} = \text{J}$, CN , SCN) auf verschiedenen Wegen zugänglich gemacht werden.

24) H.Behrens und H. Litzinger, Z.Naturforsch. 16b, 349 (1961).

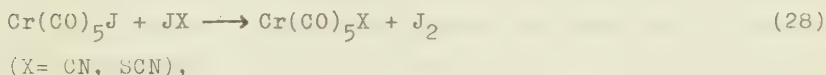
25) H.Behrens und R.Schwab, Z.Naturforsch. 19b, 768 (1964).

26) E.W.Abel, I.S.Butler und J.G.Reid, J.chem.Soc.(London) 1963, 2068.

Tab.6: Bekannte Verbindungstypen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}]^-$, $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}$, $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{X}]^-$ und $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{X}$ (X= J, CN, SCN)

X	$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}]^-$	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}$	$[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{X}]^-$	$\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{X}$
J	$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]^-$	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$	$[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}]^-$	$\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}$
CN	$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}]^-$	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}$	$[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{CN}]^-$	-----
SCN	$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NCS}]^-$	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NCS}$	$[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SCN}]^-$	$\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SCN}$

Die einkernigen, tiefgefärbten, paramagnetischen, nur unterhalb -25° beständigen Neutral-Komplexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}$ und $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NCS}$ lassen sich durch Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ mit JCN bzw. JSCN in wässrigem Medium darstellen:



wobei im Falle von X= SCN der Isothiocyanato-Komplex gebildet wird²⁷⁾.

Dagegen entsteht der tiefrote, ebenfalls paramagnetische zweikernige Neutral-Komplex $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SCN}$ in wässriger Lösung durch Oxydation von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit FeCl_3 bei Anwesenheit von SCN^- -Ionen:



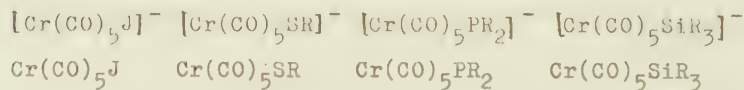
27) H.Behrens, R.Schwab und D.Herrmann, Z.Naturforschg. 21b, 590 (1966).

Während sowohl die ein- als auch die zweikernigen diamagnetischen Anionen des Typs $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{CN}, \text{SCN}$) und $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{J}, \text{SCN}$) durch Reduktion der entsprechenden Neutral-Komplexe mit Natriumamalgam in THF gebildet werden, erhält man das ebenfalls diamagnetische Cyanodekacarbonyl-dichromat(0), $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{CN}]^-$, bei der Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit $(\text{CN})_2$ in allerdings nur geringer Ausbeute²⁷⁾.

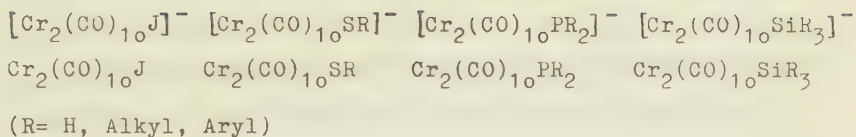
Auf Grund IR-spektroskopischer Befunde kann für die ein-kernigen Anionen- und Neutral-Komplexe C_{4v} -Symmetrie angenommen werden.

In den entsprechenden zweikernigen Verbindungen (D_{4d} -Symmetrie) sind die ebenfalls pseudo-oktaedrisch konfigurierten Chromatome über den Liganden X ($\text{X} = \text{J}, \text{CN}, \text{SCN}$) gewinkelt miteinander verknüpft. Der Winkel beträgt im Falle des $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}]^-$ nach neueren Röntgenstrukturanalysen ca. $150^\circ 11,15$).

Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse lag es nahe, durch Variation des Liganden X nach weiteren ein- und zweikernigen CO-Komplexen der gleichen Zusammensetzung zu suchen. Sehr reizvoll schien in diesem Zusammenhang die Frage, inwieweit es möglich sein könnte, die folgende, valenzisoelektronische Reihe zu realisieren:



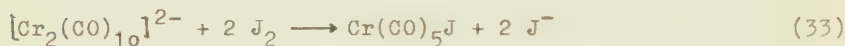
bzw.:



Der folgende Teil der Arbeit wird deshalb die Darstellung bisher unbekannter schwefelhaltiger Pentacarbonyl-chromate verschiedener Oxydationsstufen zum Gegenstand haben.

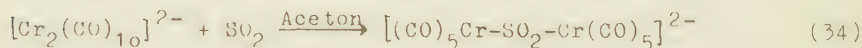
1) Darstellung und Eigenschaften von Hydrosulfido-
pentacarbonyl-chromat(+I)

Während schwache Oxydationsmittel, wie Protonen, Dekacarbonyl-dichromat-Anionen(-I) bei Gegenwart geeigneter Liganden zu substituierten Chromcarbonylen der Oxydationsstufe 0 oxydieren, vermögen stärkere Oxydationsmittel, wie elementares Jod, höhere Wertigkeitsstufen des genannten Metalls zu stabilisieren, wobei das Reduktionsprodukt J^- gleichzeitig als Ligand fungiert:



Diesem Gesichtspunkt folgend, wurde daher nach anderen geeigneten Redoxsystemen gesucht, denen ein ähnlicher Reaktionsmechanismus zugrunde liegt, d.h., bei dem die reduzierte Gruppe ebenfalls eine Komplexstabilisierung bewirkt.

Vor kurzem konnte J.K.Ruff²⁸⁾ zeigen, daß $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$ mit SO_2 in organischen Lösungsmitteln eine "Insertion"-Reaktion in der Weise eingeht, daß das SO_2 -Molekül als Brücke zwischen die beiden Chromatome eingebaut wird:



28) J.K.Ruff, Inorg.Chem. 6, 2080 (1967).

Auffallend ist hierbei, daß sich trotz des starken Reduktionsvermögens von $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ keine Redoxreaktion abspielt. Führt man dagegen die gleiche Umsetzung bei 0° im wässrigen System durch, indem man SO_2 in eine Lösung von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ einleitet, so fällt nach kurzer Zeit ein dunkelgrüner, hydrophober Niederschlag aus, der analytisch, IR- und ^1H -NMR-spektroskopisch sowie auf Grund magnetischer Messungen als $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ charakterisiert werden kann.

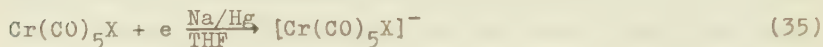
Die Bildung des $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ läßt sich vom $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ -Anion ausgehend, in der gleichen Weise erklären, wie diejenige des $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$, d.h., es erfolgt Oxydation des $\text{Cr}(-\text{I})$ zu $\text{Cr}(+\text{I})$ und Reduktion des SO_2 zum SH^- -Anion, das dann, wie das J^- -Ion, als Komplexligand fungiert.

Mit der Darstellung des $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ konnte die Reihe der bislang bekannten paramagnetischen Chrom(+I)-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}$ (vgl. Tab.6 S.27) fortgesetzt werden, sodaß von diesem Verbindungstyp auch erstmalig eine Verbindung mit einer Cr-S-Bindung zugänglich gemacht werden konnte. Wie die entsprechenden Jodo-, Cyano- und Isothiocyanato-Komplexe ist auch das $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ nur unterhalb -25° beständig. In der gleichen Weise erfolgt auch schnelle Zersetzung in polaren organischen Lösungsmitteln.

Die monomere Struktur dieser Verbindung ergibt sich, wie später noch gezeigt wird, aus dem IR-Spektrum, wonach das Metallatom pseudo-oktaedrisch von 5 CO-Gruppen und der SH-

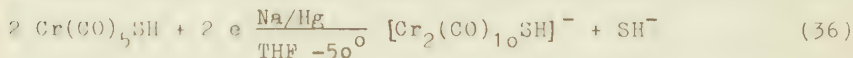
Gruppe umgeben ist. Wie erwartet, ist die Cr-S-H-Bindung gewinkelt. Durch das ^1H -NMR-Spektrum ist weiterhin die Existenz der SH-Gruppierung eindeutig gesichert.

Nachdem sich die monomeren Neutral-Komplexe mit Natrium-amalgam gemäß:

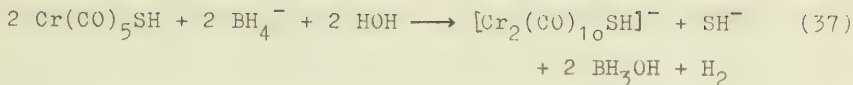


in die diamagnetischen Anionen $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}]^-$ überführen lassen, war die Frage von Interesse, wie sich das $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ gegenüber diesem Reduktionsmittel verhält.

Schüttelt man die tiefgrüne Lösung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ mit Natriumamalgam in THF, so erfolgt innerhalb weniger Minuten eine charakteristische Gelbfärbung, wobei keineswegs das einkernige $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}]^-$ -Anion, sondern das Hydrogensulfido-dekacarbonyl-dichromat(0)-Anion $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SH}]^-$, das sich von dem bisher noch unbekannten $\text{Cr}_2(\text{CO})_{11}$ durch Ersatz eines CO-Moleküls durch die SH^- -Gruppe ableitet, gebildet wird. Es ist somit charakteristisch, daß hierbei, im Gegensatz zur betreffenden Jod-Verbindung, Abspaltung einer SH^- -Gruppe erfolgt:



Auch die Reduktion des $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ mit NaBH_4 in Wasser führt zum gleichen zweikernigen Anion gemäß:

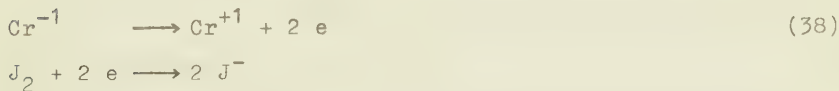


Versetzt man die erhaltenen, reduzierten Lösungen mit $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$, so fällt augenblicklich das schwer lösliche Tetraäthyl-ammoniumsalz $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SH}]$ aus, das sich für analytische, spektroskopische und magnetische Untersuchungen besonders gut eignet.

Aus dem IR-Spektrum ergibt sich, daß im diamagnetischen $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SH}]^-$ -Anion, wie im valenzisoelektronischen $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}]^-$, eine doppelt oktaedrische Anordnung vorliegt, in der das Hydrosulfid-Ion die beiden Chromatome in einer gewinkelten Cr-S-Cr-Bindung miteinander verknüpft.

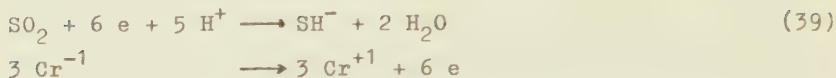
Während sich $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit überschüssigem Jod vollständig zum $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ umsetzt, ist im Falle der Reaktion mit SO_2 eine quantitative Bildung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ von vorneherein nicht zu erwarten, was eindeutig aus den Redoxäquivalenten hervorgeht.

Bei der Jodreaktion ist im Sinne des Redoxvorganges



das stöchiometrische Verhältnis von $\text{Cr}(+I) : \text{J}^-$ mit 1:2 festgelegt, sodaß genügend J^- -Ionen für die Bildung des $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ vorhanden sind. Dagegen ergibt sich für die Um-

setzung mit SO_2 nach:

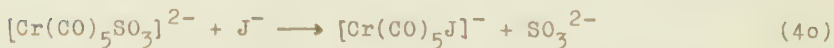


ein Verhältnis von $\text{Cr}(+I) : \text{SH}^-$ wie 3:1, weshalb in diesem Fall die gebildeten SH^- -Ionen für eine quantitative Bildung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ nicht ausreichen. Tatsächlich konnte auch nachgewiesen werden, daß die Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit SO_2 in wässriger Lösung grundsätzlich anders verläuft, als diejenige mit Jod.

Filtriert man nämlich das gebildete $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ ab, so erhält man eine gelbe Lösung, aus der sich mit $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+\text{J}^-$ schwer lösliches $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]^-$ ausfallen läßt, wodurch der Beweis erbracht ist, daß ein Teil des Chroms nur bis zur Oxydationsstufe 0 oxydiert wird.

Dieses Ergebnis kann in Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum nur so gedeutet werden, daß es sich bei dem wasserlöslichen, gelben komplex, der sich neben $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ bildet, vermutlich um ein Sulfito-pentacarbonyl-chromat(0)-Anion

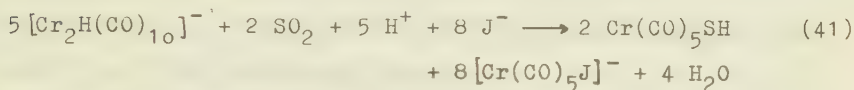
$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SO}_3]^{2-}$ handelt, das sich gemäß:



mit J^- zur Jodo-pentacarbonyl-chrom(0)-Verbindung umgesetzt.

Nachdem nach beendeter Reaktion ca. 20% des einge-

setzten $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ als $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ und 80% als Penta-carbonyl-chrom(0)-Verbindung vorliegen, verläuft die Reaktion, wenn man gleichzeitig die Ausfällung von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]$ mit einschließt, wie folgt ab:



Abschließend sei in diesem Zusammenhang noch auf Arbeiten von W.Hieber und Mitarbeitern^{29,30,31)} hingewiesen, die bei der Oxydation einer wässrigen Lösung von $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ mit Sulfoxylsäure den zweikernigen Eisen-Komplex $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{S}]_2$ mit gewinkelten Fe-S-Fe-Bindungen isolieren konnten, während das stärker oxydierende SO_2 den dreikernigen Cluster $[\text{Fe}(\text{CO})_3]_3\text{S}_2$ zugänglich macht.

29) W.Hieber und H.Beutner, Z.Naturforschg. 15b,324 (1960).

30) W.Hieber und O.Geisenberger, Z.anorg.allg.Chem. 262,15 (1950).

31) W.Hieber und J.Gruher, Z.anorg.allg.Chem. 296,91 (1958).

2) Darstellung und Eigenschaften von Anionen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SR}]^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$) und $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SR}]^-$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})$)

Na hdem es gelungen war, durch Reduktion von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ mit Natriumamalgam oder NaBH_4 das zweikernige Anion $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SH}]^-$ darzustellen, wurde versucht, direkt vom $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ ausgehend, zu dieser Verbindung zu gelangen. Dabei stand die Überlegung im Vordergrund, daß in Analogie zur Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit wässrigem NH_3 , bei der unter H_2 -Entwicklung $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ gebildet wird, die Reaktion mit dem valenzisoelektronischen SH^- -Ion den gleichen Verlauf nehmen sollte.

Setzt man eine essigsäure Lösung von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit Na_2S im Einschlußrohr um, so erfolgt bereits bei Raumtemperatur unter H_2 -Entwicklung von 1 Mol H_2 /Mol $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ Bildung des $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SH}]^-$ -Anions:

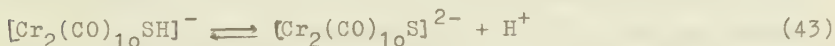


Aus der hell-orange gefärbten Reaktionslösung läßt sich das $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SH}]^-$ -Anion mit $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ als schwer lösliches $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SH}]$ ausfallen, das sich nach dem Umkristallisieren als analysenrein erweist und daher IR- und ^1H -NMR-spektroskopisch sowie magnetisch untersucht werden kann.

Die wenig luftempfindliche Verbindung löst sich in allen polaren organischen Solventien, ist dagegen in unpolaren Lösungsmitteln und in Wasser unlöslich.

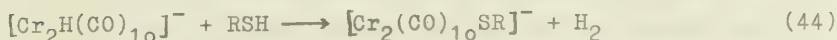
Einen Beweis für die Existenz der SH-Gruppierung liefert das ^1H -NMR-Spektrum einer 15%igen Lösung von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4] [\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SH}]$ in d_6 -Aceton, das bei 13,65 τ (bezogen auf TMS 10 τ) ein scharfes Protonensignal aufzeigt.

Leitfähigkeitsmessungen der diamagnetischen Verbindung weisen in THF auf einen 1:1 Elektrolyten hin ($\mu = 96 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$), während aus der spezifischen Leitfähigkeit in Aceton ($\mu = 193 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$) auf einen 1:2 Elektrolyten geschlossen werden kann. Dieses überraschende Ergebnis läßt sich dadurch erklären, daß wahrscheinlich eine Abdissoziation des am Schwefel gebundenen Protons gemäß:



erfolgt.

In der gleichen Weise wie Na_2S reagiert auch eine wässrige Lösung von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ unter H_2 -Entwicklung mit verschiedenen Mercaptanen, wodurch erstmalig die Verbindungsklasse der Mercapto-dekacarbonyl-chrom(0)-Verbindungen isoliert werden konnte:



($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$)

Die Umsetzungen verlaufen in allen Fällen praktisch quantitativ, wie aus den eliminierten Volumina von 0,89-0,97 Mol H_2 /Mol $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ hervorgeht.

Aus den orange gefärbten Reaktionslösungen fallen mit $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ die schwer löslichen Tetraäthyl-ammonium-Verbindungen aus, die durch Umfällen aus Aceton-Wasser analysenrein gewonnen werden. Sie lösen sich vollständig in sämtlichen polaren Lösungsmitteln, ebenso sind sie in Benzol einigermaßen gut löslich.

Nach analytischen und IR-spektroskopischen Befunden sind die diamagnetischen Anionen $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SR}]^-$ in der gleichen Weise wie das $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SH}]^-$ -Anion strukturiert, von dem sie sich nur durch Ersatz des H-Atoms durch einen Alkyl- bzw. Aryl-Rest ableiten.

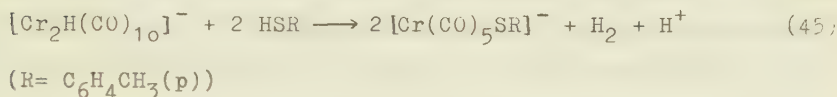
Wie im $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SH}]^-$ die SH^- -Gruppe, so steht in den analog zusammengesetzten Mercapto-Verbindungen die SR^- -Gruppe in einer gewinkelten Cr-S-Cr-Bindung zwischen den beiden Metallatomen.

In Lösung zeigen die Mercapto-dekacarbonyl-dichromate(0) das erwartete Verhalten eines 1:1 Elektrolyten, nachdem hier im Gegensatz zur SH^- -Verbindung ein $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{S}]^{2-}$ -Ion indiskutabel ist.

Bezeichnend für die Umsetzung einer wässrigen, essigsäuren Lösung von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit den genannten Mercaptanen ist die Tatsache, daß nur die zweikernigen Anionen gebildet werden. Auch bei Verwendung eines starken Überschusses

der genannten Schwefelliganden konnte in keinem Fall die Bildung der einkernigen Anionen $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SR}]^-$ beobachtet werden.

Diese entstehen jedoch, wenn man eine wässrige Lösung von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit Thio-p-kresol ($\text{HSC}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})$) zur Umsetzung bringt:

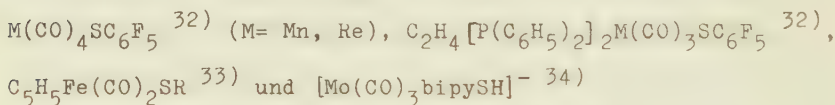


Aus der orange-gelben Lösung fällt bei Zugabe von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$ das in Wasser schwer lösliche, dagegen in polaren organischen Solventien leicht lösliche $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SR}]$ aus, das wiederum aus Aceton-Wasser analysenrein erhalten wird.

Aus IR-spektroskopischen Untersuchungen ergibt sich für das diamagnetische $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SR}]^-$ -Anion eine pseudo-oktaedrische Anordnung der Liganden mit einer Winkelung der Cr-S-Cr-Bindung. Es ist auffallend, daß der Schwefel in dieser komplexverbindung seinen Brückencharakter aufgibt, obwohl seine σ -Donoreigenschaften durch den positiveren induktiven Effekt der $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})$ -Gruppierung gegenüber dem Phenylrest gerade das Gegenteil erwarten lassen. Zieht man für dieses Phänomen sterische Gründe in Betracht, so ergeben Modellstudien, daß der para-ständige CH_3 -Rest keinen Hinderungsgrund für eine zweikernige Struktur bietet.

Da das IR-Spektrum zur Deutung dieses Verhaltens keine klärenden Daten liefert, wurde das ^1H -NMR-Spektrum im Bereich der Phenyl- und Methyl-Protonen studiert. Dabei hat sich, wie im spektroskopischen Teil näher dargelegt wird, gezeigt, daß unterschiedliche Wechselwirkungen des $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})$ -Restes mit den CO-Liganden nicht auszuschließen sind. Genauere Aussagen über ihre Art können an Hand der wenigen Informationen jedoch nicht gemacht werden.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß in der Literatur nur wenige monomere Schwefel-Komplexe bekannt sind. Notwendige Vorraussetzung ist, wie die Beispiele



erkennen lassen, eine Verminderung der Elektronendichte am Schwefel. Dies kann einmal der stark elektronegative C_6F_5 -Rest bewirken, zum anderen die Anwesenheit von Liganden mit guten π -Aczeptoreigenschaften, wie z.B. bipy und $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß bei der Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit den betreffenden Schwefelliganden die

32) A.G.Osborne und F.G.A.Stone, J.chem.Soc.(London)A 1966,1143.

33) R.B.King und M.B.Bisnette, Inorg.Chem. 4,486 (1965).

34) H.Behrens und K.Lehnert, unveröffentlichte Versuche.

Protonenaktivität der wässrigen Reaktionslösung einen entscheidenden Einfluß auf die Bildungsgeschwindigkeit und die Ausbeute der beschriebenen ein- und zweikernigen Anionen hat.

An Hand zahlreicher Versuche konnte qualitativ gezeigt werden, daß die Oxydation des $[\text{Cr}_2\text{H}(\text{CO})_{10}]^-$ -Ions eindeutig der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Folge-reaktion ist. Um Nebenreaktionen, wie die Bildung von Chrom(+III) und $\text{Cr}(\text{CO})_6$, die im mineralsauren Milieu stark in den Vordergrund treten, weitestgehend zu vermeiden, ist es am zweckmäßigsten, die wässrigen Reaktionslösungen mit Essigsäure schwach anzusäuern.

Nachdem es gelungen war, die Anionen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SR}]^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$) und $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})]^-$ zu gewinnen, wurde am $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})]$ und $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4] [\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SH}]$ auch versucht, durch Oxydation mit einer essigsäuren FeCl_3 -Lösung die beiden ein- bzw. zweikernigen Neutral-Komplexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})$ bzw. $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SH}$ darzustellen. Die Versuche führten jedoch nicht zu eindeutigen Ergebnissen, da in beiden Fällen offenbar, wie aus den IR-Spektren hervorgeht, die einkernigen Verbindungen $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})$ bzw. $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ und die zweikernigen Typen $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})$ bzw. $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SH}$ nebeneinander entstehen, die auf Grund ihrer Zersetzlichkeit in organischen Solventien nicht voneinander getrennt werden können.

In Tab.7 sind die neu dargestellten Verbindungstypen $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}]^-$, $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}$, $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{X}]^-$ und $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{X}$ ($\text{X} = \text{SH}$, SCH_3 , SC_2H_5 , SC_6H_5 , $\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})$) nochmals zusammengefaßt:

Tab.7

<u>X</u>	<u>$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}]^-$</u>	<u>$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}$</u>	<u>$[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{X}]^-$</u>	<u>$\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{X}$</u>
SH	-----	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$	$[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SH}]^-$	$\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SH?}$
SCH_3	-----	-----	$[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SCH}_3]^-$	-----
SC_2H_5	-----	-----	$[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SC}_2\text{H}_5]^-$	-----
SC_6H_5	-----	-----	$[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SC}_6\text{H}_5]^-$	-----
SR	$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SR}]^-$	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SR?}$	-----	$\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SR?}$

($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})$)

3) Über das Verhalten von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ gegenüber elementarem Schwefel

Nachdem J.K.Ruff²⁸⁾ durch Umsetzung von GeJ_2 , SnJ_2 , SO_2 und anderen Verbindungen mit $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ in organischen Solventien die Einschlebung des betreffenden Liganden zwischen die beiden Chromatome zu den $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{X}]^{2-}$ -Anionen ($\text{X} = \text{GeJ}_2$, SnJ_2 , SO_2) gelungen war, lag es nahe, für solche "Insertion"-Reaktionen auch den elementaren Schwefel heranzuziehen.

Bei der Reaktion von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit wechselnden Mengen Schwefel in THF wird bereits bei -60° sämtliches CO quantitativ freigesetzt, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung von hellgelb nach braunrot ändert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels bleibt eine Verbindung zurück, der auf Grund der Analyse die Zusammensetzung $\text{Na}_2[\text{Cr}_2\text{S}_{13}] \cdot 2 \cdot \text{THF}$ zukommt:



Indessen lassen sich über die Struktur dieser kristallinen Verbindung, in der das Chrom auf Grund des Diamagnetismus wohl in der Oxydationsstufe(+VI) vorliegt, noch keine Aussagen machen.

4) Diskussion der IR- und ^1H -NMR-Spektren

a) IR-Spektren von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ und $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SR}]^-$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})$)

Das $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ zeigt ein dem $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ analoges Spektrum mit 3 $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Banden der Rassen $2\text{A}_1 + \text{E}$, die endständigen CO-Gruppen zuzuordnen sind. Eine nur schwach ausgeprägte Schulter bei 1998 cm^{-1} , die einer IR-verbotenen B_1 -Schwingung entspricht, weist jedoch darauf hin, daß dem Molekül eine leicht verzerrte $\text{C}_{4\text{v}}$ -Struktur zugrunde liegt. Dies ist leicht verständlich, wenn man eine gewinkelte Cr-S-H-Bindung annimmt. Auch die Cr-C-O-Deformations- und Cr-C-Valenzschwingungen deuten auf eine Pseudo- $\text{C}_{4\text{v}}$ -Symmetrie hin. Die sehr schwache Absorption bei 320 cm^{-1} kann eindeutig der Cr-S-Valenzschwingung zugesprochen werden. Infolge der geringeren Elektronegativität der SH^- -Gruppe gegenüber der J^- -Gruppe sind jedoch die CO-Absorptionsbanden im Spektrum des $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ gegenüber dem $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ insgesamt langwellig verschoben.

Ebenso weist das IR-Spektrum des $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})]^-$ -Anions in Analogie zum neutralen $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ auf eine gewinkelte Anordnung der Cr-S-R-Gruppierung ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})$) hin, nachdem die eigentlich IR-verbotene B_1 -Schwingung als Schulter deutlich sichtbar wird. Der Verbindung kommt damit eine Pseudo- $\text{C}_{4\text{v}}$ -Struktur zu, wobei die sechs Liganden okta-

edrisch um das Chromatom angeordnet sind. Infolge der negativen Aufladung des Chromatoms sind die vier CO-Banden ($2A_1 + B_1 + E$) gegenüber denjenigen des $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ entsprechend langwellig verschoben. In Ubereinstimmung damit kann auch eine ziemlich stark kurzwellige Verschiebung der Cr-C-Absorptionen festgestellt werden.

In Tab.8 sind die charakteristischen Frequenzen des $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ und $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SR}]^-$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})$) miteinander verglichen.

Tab. 8 Einige charakteristische IR-Absorptionsfrequenzen des $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ und des $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SR}]^-$
 $(\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p}))$

Verbindung	$\nu(\text{C-O})$	$\delta(\text{Cr-C-O})$	$\nu(\text{Cr-C})$	$\nu(\text{Cr-S})$	Phase
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$	2034 s-m (A_1)	669 st (E)	445 s (E)	320 ss	Lsg. n-Heptan
	1998 sch (B_1)	626 s-m (E)	426 s, sch		
	1990 sst (E)	zu erwarten:	364 ss		
	1980 m (A_1)	$\text{A}_1 + 3 \text{ E}$	zu erwarten:		
			2 $\text{A}_1 + \text{E}$		
$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SR}]^-$	2049 s (A_1)	---- (E) *	456 s-m (E)	----	Lsg. CH_2Cl_2
	1974 s, sch (B_1)	$\left. \begin{array}{l} 630,5 \text{ ss} \\ 562 \text{ ss} \\ 505 \text{ s} \end{array} \right\} \text{A}_1 + 2\text{E}$	423 ss (A_1)	----	
	1939 sst (E)		382 ss ($\text{A}_1?$)	----	
	1871 m (A_1)			----	
		$\left. \begin{array}{l} 669 \\ 665 \end{array} \right\} \text{st (E)}$			Lsg. CH_3CN

* durch das Lösungsmittel verdeckt

b) $^1\text{H-NMR-Spektren von } \text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH } [\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SR}]^-$
 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})$)

Infolge der fehlenden IR-Information der S-H-Valenzschwingung wurde zum Beweis dieser Gruppierung das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ bei 60 MHz herangezogen, das nach Abb.7 die Verschiebung der Protonensignale einer 16%igen Lösung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ in d6-Aceton bei verschiedenen Temperaturen bezogen auf d5-Aceton angibt (in ppm).

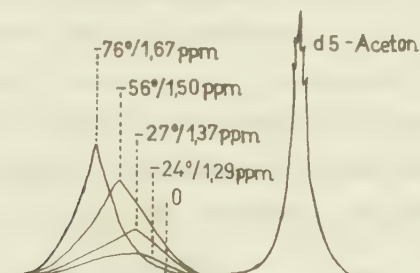


Abb.7: Verschiebung der Protonensignale (in ppm bezogen auf d5-Aceton) einer 16%igen Lösung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ in d6-Aceton in Abhängigkeit von der Temperatur.

Bekanntlich³⁵⁾ verschieben sich Protonensignale acider Wasserstoffe wie z.B. in den Gruppen -OH, -SH, -NH₂ mit steigender

35) H.Suhr, Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, Springer Verlag, 1965, S.114 ff.

Temperatur nach höherem Feld. Dies hat seine Ursache darin, daß die intermolekularen H-Bindungen aufbrechen und außerdem ein rascherer Protonenaustausch stattfindet, was infolge der kürzeren Lebensdauer der einzelnen, definierten H-Positionen im Molekül zur Verbreiterung der Absorptionssignale führt.

Vergleicht man daher die Verschiebungen der auf d5-Aceton bezogenen Protonensignale einer Lösung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ in d6-Aceton mit den Bandenbreiten $h/2$ bei verschiedenen Temperaturen (Tab.9), so läßt sich das Meßergebnis nur dahingehend deuten, daß im vorliegenden Fall das Proton am Schwefel gebunden ist.

Tab.9: Verschiebung und Bandenbreite $h/2$ der Protonensignale einer 16%igen Lösung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ in d6-Aceton bei verschiedenen Temperaturen.

$^{\circ}\text{C}$	Verschiebung in ppm bezogen auf d5-Aceton	Bandenbreite $h/2$ in Hz
-76	1,67	19,5
-56	1,50	22,5
-27	1,37	27
-24	1,29	40
-6 } 0 }	Wegen Zersetzung kein Signal mehr sichtbar	

Das ^1H -NMR-Spektrum einer 20%igen Lösung von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SR}]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})$) in d_6 -Aceton ist im Bereich der Methyl- und Phenyl-Protonen überaus komplex. Statt des zu erwartenden Singuletts bei ca. 8 τ rufen die Methyl-Protonen zwei um 0,02 ppm gegeneinander verschobene Linien gleicher Intensität hervor. Ebenso überraschend verhalten sich die Phenyl-Protonen, die nicht das gewohnte Bild eines A, A', B, B'-Spektrums für para-Substitution zeigen. Da eine Kopplung mit einem Atom des Spins 1/2 auszuschließen ist, liegt die Vermutung nahe, daß es sich vielleicht um Rotamere handeln könnte. Sie sollten so strukturiert sein, daß den einsamen Elektronenpaaren am Schwefel verstärkter s-Charakter zugeordnet werden kann, aus dem sich auf Grund des abgeschwächten nucleophilen Verhaltens die monomere Struktur der Komplexverbindung zwanglos erklären würde.

c) IR-Spektren der Anionen $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SR}]^-$

(R = H, CH_3 , C_2H_5 , C_6H_5)

Nachdem das nicht bindende Elektronenpaar in den zweikernigen Dekacarbonyl-dimetallaten des Typs $[(\text{OC})_5\text{CrSR}(\text{CO})_5]^-$ (R = H, CH_3 , C_2H_5 , C_6H_5) aus sterischen Gründen sicherlich mitbastardisiert ist, kann für diese Verbindungen zweifelsohne ein pyramidal, nicht ebener Bau angenommen werden. Vorausgesetzt, daß sich die beiden $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Reste am Schwefel spiegelbildlich zueinander einstellen, käme dem Gesamtmolekül höchstens C_s -Symmetrie zu.

In den Spektren der zweikernigen Anionen $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SR}]^-$ treten die für $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Reste charakteristischen CO-Absorptionsbanden auf (vgl. Tab. 10). Wäre die Cr-S-Cr-Bindung linear, so sollten, zumindest im Falle der H-Verbindung, nur die für eine D_{4h} - bzw. D_{4d} -Symmetrie zu erwartenden drei CO-Banden der Rassen $2 \text{A}_u + \text{E}_u$ bzw. $2 \text{B}_2 + \text{E}_1$ vorhanden sein. Indessen weisen die Spektren im Bereich endständiger CO-Gruppen durchwegs vier bis fünf Banden auf, was einerseits für eine nicht unerhebliche Kopplung der beiden Chromatome über den Schwefel, andererseits aber auch eindeutig für eine gewinkelte Cr-S-Cr-Verknüpfung spricht. Ähnliche Beobachtungen wurden im übrigen auch schon bei den zweikernigen Anionen des Typs $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{X}]^-$ (X = J, CN, SCN)¹¹⁾ gemacht. Auch hier wurde bereits eine gewinkelte Cr-X-Cr-Bindung diskutiert.

Eine Röntgenstrukturuntersuchung des $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}]^-$ -Anions durch L.F.Dahl¹⁵⁾ hat mittlerweile ergeben, daß der Cr-J-Cr-Winkel ca. 150° beträgt. In Tab.10 sind außerdem, soweit dies möglich war, die Cr-C-O-Deformations- und Cr-C-Valenzschwingungen der einzelnen Verbindungen miteinander verglichen. Aus der gegenüber dem $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}]^-$ -Anion relativ kurzwelligen Lage der CO-Absorptionen der Schwefel-Verbindungen geht hervor, daß in der Cr-S-Bindung erhebliche π -Anteile ($d_{\pi}-p_{\pi}$) vorhanden sind.

Tab.10: C-O-, Cr-C-Valenz- und Cr-C-O-Deformationsschwingungen von zweikernigen Dekacarbonyl-dimetallaten des Typs $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SR}]^-$ (R= H, CH_3 , C_2H_5 , C_6H_5) (in cm^{-1})

Verbindung	$\nu(\text{C-O})$	$\delta(\text{Cr-C-O})$	$\nu(\text{Cr-C})$	Phase
R=H	2050 s	669 st	455 s-m	Lsg. CH_2Cl_2
	1977 m, scn	564 ss	423 ss	
	1938 sst			
	1873 m			
	2050 s			Lsg. CH_3CN
	1975 sch			
	1943 sst			
	1915 sch			
	1876 m			
R= CH_3	2038 ss	568 s	457 m	Lsg. CH_2Cl_2
	1983 m		424 ss	
	1944 sst			
	1888 m			

Verbindung	$\nu(\text{C-O})$	$\delta(\text{Cr-C-O})$	$\nu(\text{Cr-C})$	Phase
$\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$	2045 s	670 st	409 m	Leg. CH_2Cl_2
	1969 m	570 ss	426 ss	
	1938 sst			
	1905 m, sch			
	1870 m			
$\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$	2050 s	668 st	494 ss	Leg. CH_2Cl_2
	1975 sch	565 ss	458 m	
	1940 sst		428 ss	
	1920 sch			
	1873 m			

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

ARBEITSMETHODIK

Sämtliche Arbeiten müssen unter peinlichstem Ausschluß von Luftsauerstoff in sorgfältig gereinigter N_2 -Atmosphäre ausgeführt werden. Die Feinreinigung des Schutzgases erfolgt mit Hilfe einer $CrSO_4$ -Lösung, die Trocknung durch konz. H_2SO_4 , KOH und P_2O_5 .

Bei der Durchführung von Umsetzungen in flüssigem NH_3 verfährt man nach der bereits früher beschriebenen Arbeitsweise^{5,36)}. Als Reaktionsgefäße dienen vornehmlich dickwandige Einschlußrohre oder Schlenkrohre.

Die IR-Spektren der beschriebenen Verbindungen sind mit einem Beckmann IR7-Doppelstrahl-Infrarot-Spektrometer mit NaCl- und CsJ-Austauschoptik aufgenommen.

Die 1H -NMR-spektroskopischen Messungen werden mit einem JNM-C-60H-Spektrometer der Firma Japan Elektron Optics Laboratory und Co. durchgeführt.

Eventuell freigesetzte Gase (CO , H_2) pumpt man an einer Geissler-Pumpe nach Toepler ab und analysiert sie mit einem Fraktometergerät F6 der Firma Perkin-Elmer. Zur quantitativen Bestimmung wird das Gas in jedem Fall zur Abtrennung von CO mit einer Lösung von $CuCl/NH_3$ absorbiert.

36) H.Behrens und R.Weber, Z.anorg.allg.Chem. 291,122 (1957).

Die Leitfähigkeiten werden mit einem Konduktoskop der Firma Lautenschlager, München, ermittelt, die magnetischen Messungen nach Gouy³⁷⁾ durchgeführt.

Während die Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff durch Mikroelementaranalyse erfolgt, werden die Werte für Natrium und Kalium flammenphotometrisch ermittelt.

Zur Analyse von Chrom, Jod und Schwefel schließt man die Verbindungen nach B.Wurtzschmitt³⁸⁾ mit Na_2O_2 und Äthylenglykol auf.

Die Dekacarbonyl-dimetallate(-I) des Chroms, Molybdäns und Wolframs werden am besten mit Chlor im Einschlußrohr oxydiert. Dagegen ist es zweckmäßig, die Cyano-Komplexe des Chroms und Nickels mit konz. H_2SO_4 aufzuschließen.

Die primär entstandenen Cr(+III)-Verbindungen werden mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ im schwach sauren Medium zu $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ weiteroxydiert. Chrom und Jod werden jodometrisch titriert, Schwefel als BaSO_4 gefällt.

Um Chrom und Jod nebeneinander bestimmen zu können, reduziert man das gebildete CrO_4^{2-} und JO_3^- mit SO_2 , oxydiert das gebildete Jodid mit Bromwasser zu Jodat, das nach der Entfernung des überschüssigen Broms mit Ameisensäure jodometrisch titriert wird. Molybdän und Wolfram werden als Oxinate ausgewogen, Nickel mit Diacetyl-dioxim bestimmt.

37) W.Klemm, Magnetochemie, Akademische Verlagsgesellschaft
Leipzig 1936, S.41.

38) B.Wurtzschmitt, Chemiker-Ztg. 74,27 (1950).

A) NEUES PRAPARATIVES VERFAHREN ZUR DARSTELLUNG DER ZWEI-
KERNIGEN VERBINDUNGEN $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ (M= Cr, Mo, W)

In einem Schlenkrohr werden 1-3 g fein granuliertes Natrium und etwa 10 mg bipy (bipy= Bipyridyl-2,2') unter peinlichem Luft- und Feuchtigkeitsschluß in 50 ml THF bei Raumtemperatur zur Umsetzung gebracht. Sobald sich eine violette Lösung gebildet hat, gibt man unter fortwährendem Rühren ca. 5 Mol des entsprechenden Hexacarbonyls zu. Unter starker CO-Entwicklung ist zunächst eine Aufhellung der Reaktionslösung nach gelb zu beobachten. Die Umsetzung ist dann beendet, wenn keine CO-Eliminierung mehr stattfindet und die ursprünglich intensive rot-violette Färbung der Lösung wieder eintritt. Nach dem Abfiltrieren wird diese mit Dioxan überschichtet, wobei die gelben, sehr luftempfindlichen Salze $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ ausfallen, die zur Reinigung aus THF und Petroläther oder THF und Dioxan umgefällt und im Hochvakuum bei 50-80° getrocknet werden. Die Verbindungen $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ lösen sich ohne Zersetzung in THF, Pyridin, Aceton und Acetonitril, in Dioxan, Diäthyläther und allen unpolaren Solventien sind sie unlöslich.

Die entsprechenden Tetraäthyl-ammoniumsalze $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ erhält man durch Lösen der Natriumsalze in Alkohol und Fällen mit $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$.

$\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ (430,11) ber. C 27,92 Na 10,68 Cr 23,95
gef. C 27,57 Na 10,6 Cr 24,2

Zur Gasanalyse werden 263,9 mg $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit einer äquivalenten Menge Na bipy im Einschlußrohr in THF bei Raumtemperatur umgesetzt und das entstandene CO volumetrisch bestimmt.

Gasanalyse: 26,5 ml (1,19 mmol) CO entspr. 0,96 Mol/Mol
 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (ber. 1 Mol)

Ausbeute: 90-93%

$\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$ (517,99) ber. C 23,19 Na 8,88 Mo 37,05
gef. C 23,5 Na 8,73 Mo 36,61

Zur Gasanalyse werden 367,6 mg $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit einer äquivalenten Menge Na bipy im Einschlußrohr in THF bei Raumtemperatur umgesetzt und das entstandene CO volumetrisch bestimmt.

Gasanalyse: 30,3 ml (1,34 mmol) CO entspr. 0,97 Mol/Mol
 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (ber. 1 Mol)

Ausbeute: 85-90%

$\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ (694,01) ber. C 17,31 Na 6,63 W 53,00
gef. C 17,73 Na 6,8 W 52,49

Zur Gasanalyse werden 415,2 mg $\text{W}(\text{CO})_6$ mit einer äquivalenten Menge Na bipy im Einschlußrohr in THF bei Raum-

temperatur umgesetzt und das entstandene CO volumetrisch bestimmt.

Gasanalyse: 25,2 ml (1,12 mMol) CO entspr. 0,94 Mol/Mol
 $W(CO)_6$ (ber. 1 Mol)

Ausbeute: 85-90%

Magnetische Messungen nach Gouy: die genannten Verbindungen
sind diamagnetisch.

B) REDUKTION VON SUBSTITUIERTEN CHROMCARBONYLEN UND CYANO-KOMPLEXEN DES CHROMS UND NICKELS MIT Na bipy (bipy= Bipyrindyl-2,2')

I) Reduktion von Pentacarbonyl-chrom(0)-Verbindungen $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ (L= pyr, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, NH_3) mit Na bipy

In einem Schlenkrohr werden unter peinlichstem Luftausschluß äquivalente Mengen von je etwa 1-2 mmol $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ und Na bipy in 20 ml THF bei Raumtemperatur unter Rühren miteinander umgesetzt, wobei sich die rot-violette Lösung ohne Gasentwicklung entfärbt. Die entstandene gelbe Lösung wird fast vollständig eingeeengt und mit einer methanolischen Lösung von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ versetzt. Das hierbei ausgefällte $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ wird nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aceton-Wasser analysenrein erhalten.

$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ (644,15)

ber. N 4,38 C 48,36 H 6,22 Cr 16,1

gef. N 4,18 C 48,52 H 5,74 Cr 16,27

II) Reduktion von $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{bipy}$ mit Na bipy

In einem Einschlußrohr werden etwa 1 mmol $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{bipy}$, 1 g Natrium und 2 mg bipy in 20 ml THF bei Raumtemperatur 4-6 Std. zur Umsetzung gebracht. Nach wenigen Minuten schlägt die

anfangs rote Farbe der Reaktionslösung unter teilweiser CO-Entwicklung über tintenblau nach grün um, wodurch das Ende der Umsetzung angezeigt wird. Nach dem Abfiltrieren und Einengen der Lösung wird durch Zugabe von Petroläther eine blauschwarze, äußerst luftempfindliche Substanz ausgefällt, die mehrere Stunden im Hochvakuum bei 80° erwärmt wird. Die uneinheitliche, diamagnetische Verbindung läßt sich auch chromatographisch nicht weiter trennen, da an neutralem, N_2 -gesättigtem Al_2O_3 Zersetzung erfolgt.

III) Reduktion von $K_3[Cr(CN)_6]$ mit Na bipy

In einem Schlenkrohr werden 1,2 g (3,05 mmol) $K_3[Cr(CN)_6]$, 1 g Natrium und 5-10 mg bipy in 20 ml THF bei 70° zur Umsetzung gebracht. Nach ca. 50 Std. ist der größte Teil des $K_3[Cr(CN)_6]$ zum grünen $K_3Na_3[Cr(CN)_6]$ reduziert worden. Die Abtrennung des in THF schwer löslichen $K_3[Cr(CN)_6]$ erfolgt in flüssigem NH_3 , in dem die Verbindung gut löslich ist. Das nicht luftempfindliche $K_3Na_3[Cr(CN)_6]$, das für die Analyse noch im Hochvakuum behandelt wird, ist in allen Solventien unlöslich und wird durch Wasser schnell hydrolysiert.

Ausbeute: ca. 70%

$K_3Na_3[Cr(CN)_6]$ (393,99)

ber. N 21,34 C 18,26 Na 17,43 K 29,7 Cr 13,19

gef. N 21,87 C 18,63 Na 17,8 K 30,3 Cr 12,73

Magnetische Messung nach Gouy: $\chi_g = 1,36 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$
 $\mu_{\text{eff.}} = 0,37 \text{ B.M.}$

Zur Bestimmung des Oxydationswertes werden 225,6 mg $\text{K}_3\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ im Einschlußrohr mit Wasser hydrolysiert und der entstehende Wasserstoff volumetrisch bestimmt.

Gasanalyse: 18,5 ml (0,83 mMol) H_2 entspr. 1,44 Mol/Mol $\text{K}_3\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ (ber. 1,5 Mol).

IV) Reduktion von $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ mit Na bipy

Die Umsetzung erfolgt in der gleichen Weise wie unter III) beschrieben.

Einwaage: 735 mg (3,19 mMol) $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$

1 g Natrium

5-10 mg bipy

Lösungsmittel: 20 ml THF

Reaktionstemperatur: 70°

Reaktionszeit: ca. 50 Std.

Das nicht umgesetzte $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ und das bei der Umsetzung gebildete KCN bzw. NaCN werden wiederum mit flüssigem NH_3 extrahiert. Das zurückbleibende grüne, polymere, in allen Solventien unlösliche $\text{K}_{1,5}\text{Na}_{1,5}[\text{Ni}(\text{CN})_3]$ ist wenig luftempfindlich und wird durch Wasser schnell hydrolysiert.

$K_{1,5}Na_{1,5}[Ni(CN)_3]$ (229,81)

ber. N 18,25 C 15,65 Na 14,95 K 25,51 Ni 25,5

gef. N 18,71 C 15,21 Na 14,72 K 25,7 Ni 25,18

Magnetische Messung nach Gouy: $\chi_g = 2,92 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$

Zur Bestimmung des Oxydationswertes werden 147,8 mg

$K_{1,5}Na_{1,5}[Ni(CN)_3]$ mit CH_3OH im Einschlußrohr umgesetzt und der entstehende Wasserstoff volumetrisch bestimmt.

Gasanalyse: 13,8 ml (0,62 mmol) H_2 entspr. 0,97 Mol/Mol

$K_{1,5}Na_{1,5}[Ni(CN)_3]$ (ber. 1 Mol).

C) DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN NEUER SCHWEFELHALTIGER
KOHLENOXID-KOMPLEXE DES CHROMS

I) Darstellung und Eigenschaften von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$

In eine mit Eis gekühlte wässrige Lösung von 1,36 g (6,08 mmol) $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ wird so lange SO_2 eingeleitet, bis die Lösung deutlich danach riecht. Der grüne, hydrophobe Niederschlag von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ wird von der gleichzeitig entstandenen gelben Lösung, die gesondert untersucht wird, abfiltriert. Zur Reinigung wird das temperaturempfindliche $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ mit kaltem Wasser mehrere Male gewaschen und anschließend mehrere Tage bei -10° im Hochvakuum getrocknet. Die Verbindung zersetzt sich in allen organischen Lösungsmitteln, sodaß Molekulargewichtsbestimmungen unmöglich sind.

Ausbeute: 20-25%

$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ (224,05) ber. C 26,75 H 0,45 S 14,31 Cr 23,20
gef. C 26,76 H 0,89 S 14,35 Cr 22,97

Magnetische Messung nach Gouy: $\chi_g = 4,24 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$

$\mu_{\text{eff.}} = 1,81 \text{ B.M.}, \text{ entspr.}$

1 ungepaarten Elektron

Das nach Abfiltrieren von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ verbleibende Filtrat wird im Vakuum weitestgehend eingeeengt und anschließend mit einer Lösung von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ versetzt. Das dabei ausgefallte $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]$ wird nach Umkristallisieren

aus Aceton-Wasser analysenrein erhalten und IR-spektroskopisch untersucht.

Unterläßt man die Zugabe von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ und entfernt das Wasser bei Raumtemperatur im Hochvakuum, so hinterbleibt ein gelblich-grünes, nicht luftempfindliches Produkt, das in allen polaren Solventien, wie Alkohole, THF, Acetonitril und Wasser löslich ist. Bei dem nicht ganz einheitlichen Pentacarbonyl-chrom(0)-Komplex handelt es sich vermutlich um das $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SO}_3]^{2-}$ -Ion.

II) Darstellung und Eigenschaften von $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SH}]^-$

1) Durch Reduktion von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ mit Natriumamalgam

In einem Schlenkrohr werden 610 mg (2,72 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ bei -50 bis -30° 30 Minuten mit Natriumamalgam in 20 ml THF bis zur Gelbfärbung der Reaktionslösung geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren wird bei Raumtemperatur zur Trockene eingeeengt, erneut in CH_3OH gelöst und der schwer lösliche Komplex $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SH}]$ durch Zugabe einer wässrigen Lösung von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ ausgefällt.

Ausbeute: ca. 60%

$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SH}]$ (547,07)

ber. N 2,54 C 39,55 H 3,85 S 5,86 Cr 19,05

gef. N 2,63 C 39,41 H 4,08 S 6,12 Cr 19,21

2) Durch Reduktion von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ mit NaBH_4

314 mg (1,4 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ werden in einem Schlenkrohr unter Rühren bei Raumtemperatur 20 Minuten lang mit einer Lösung von 1-2 g NaBH_4 in 25 ml Wasser geschüttelt. Die gelborange-farbene Lösung wird nach Abfiltrieren mit $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$ versetzt, wobei schwer lösliches $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SH}]$ ausfällt.

Ausbeute: ca. 30%

$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SH}]$ (547,07)

ber. N 2,54 C 39,55 H 3,85 S 5,86 Cr 19,05

gef. N 2,67 C 39,61 H 3,67 S 5,73 Cr 19,0

3) Durch Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit Na_2S

1,19 g (2,76 mmol) $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ und 1,2 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ werden in 20 ml Wasser im Einschlußrohr eingefroren, und anschließend 1 ml Eisessig zugesetzt. Nach dem Abschmelzen wird das Einschlußrohr langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine lebhafte Gasentwicklung zu beobachten ist. Nach kurzem Erwärmen auf 60° werden die Gase (H_2 , H_2S) abgepumpt und das entstandene $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SH}]^-$ mit $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$ als schwer lösliches $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SH}]$ ausgefällt, das aus Aceton-Wasser umgefällt und somit analysenrein erhalten wird.

Ausbeute: ca. 90%

Gasanalyse: 57,4 ml (2,56 mMol) H_2 entspr. 0,93 Mol/Mol
 $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$ (ber. 1 Mol).

$[N(C_2H_5)_4][Cr_2(CO)_{10}SH]$ (547,07)
 ber. N 2,54 C 39,55 H 3,85 S 5,86 Cr 19,05
 gef. N 2,67 C 39,54 H 4,41 S 6,01 Cr 19,1

Magnetische Messung nach Gouy: diamagnetisch

Äquivalenzleitfähigkeit:

THF: 0,94 mg $[N(C_2H_5)_4][Cr_2(CO)_{10}SH]$ in 20,06 ml THF
 $v = 11700 \text{ l Mol}^{-1}$
 $\chi_{20^\circ} = 0,83 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
 $\mu = 96 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$

Aceton: 1,10 mg $[N(C_2H_5)_4][Cr_2(CO)_{10}SH]$ in 20,06 ml Aceton
 $v = 9960 \text{ l Mol}^{-1}$
 $\chi_{20^\circ} = 1,93 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
 $\mu = 193 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$

4) Oxydation von $[N(C_2H_5)_4][Cr_2(CO)_{10}SH]$ mit $FeCl_3$

In einem Schlenkrohr wird eine wässrige Suspension der genannten Verbindung mit einer essigsäuren Lösung von $FeCl_3$ bei $5-10^\circ$ einige Minuten geschüttelt. Das grüne Oxydationsprodukt, das in der Hauptsache aus $Cr(CO)_5SH$ und Anteilen des vermutlich zweikernigen Neutral-Komplexes $Cr_2(CO)_{10}SH$ besteht, wird nach mehrmaligem Waschen mit kaltem Wasser

bei -10° im Hochvakuum getrocknet.

Um den bei der Umsetzung hauptsächlich gebildeten einkernigen Neutral-Komplex $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ zu eliminieren, wurde das Reaktionsgemisch weiterhin mit einer stark schwefelsauren $\text{Cr}(+\text{II})$ -Lösung mehrere Minuten lang geschüttelt. Tatsächlich läßt sich anschließend auf Grund des IR-Spektrums zeigen, daß die Anteile der monomeren Verbindung weniger werden, allerdings auch schon das Anion $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SH}]^-$ gebildet wird.

III) Darstellung und Eigenschaften der Mercapto-dekacarbonyldichromate(0) der Zusammensetzung $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SR}]^-$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$)

Die folgenden Umsetzungen von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit den Mercaptanen HSCH_3 , HSC_2H_5 und HSC_6H_5 in essigsaurer Lösung werden nach der unter II,3) beschriebenen Methodik ebenfalls in Einschlußrohren durchgeführt, wobei es sich empfiehlt, zur besseren Löslichkeit der Mercaptane einige ml CH_3OH oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ zuzusetzen. Die ausgefallten Tetraäthyl-ammoniumsalze $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SR}]$ werden aus Aceton-Wasser umgefällt und die überschüssigen Mercaptane mit einem Gemisch von Benzol und Petroläther extrahiert. Die schön kristallinen, gelb bis tief orange gefärbten Verbindungen sind wenig luftempfindlich und lösen sich in sämtlichen polaren organischen Solventien.

1) Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit HSCH_3

Einwaage: 673 mg (1,56 mMol) $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$

0,7 ml Eisessig

1 g CH_3SH

Lösungsmittel: 10 ml H_2O ; 2 ml CH_3OH

Ausbeute: ca. 84%

Gasanalyse: 31,5 ml (1,40 mMol) H_2 entspr. 0,90 Mol/Mol

$\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ (ber. 1 Mol).

$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SCH}_3]$ (562,13)

ber. N 2,49 C 40,73 H 4,09 S 5,70 Cr 18,55

gef. N 2,67 C 41,0 H 4,61 S 5,60 Cr 18,48

Magnetische Messung nach Gouy: diamagnetisch

Äquivalenzleitfähigkeit in THF:

2,19 mg $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SCH}_3]$ in 20,06 ml THF

$\kappa = 5120 \text{ l Mol}^{-1}$

$\chi_{20^\circ} = 1,75 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

$\mu = 89 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$

2) Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit HSC_2H_5

Einwaage: 742 mg (1,72 mMol) $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$

0,7 ml Eisessig

1 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$

Lösungsmittel: 10 ml H_2O ; 2 ml CH_3OH

Ausbeute: ca. 90%

Gasanalyse: 35,4 ml (1,58 mmol) H_2 entspr. 0,92 Mol/Mol

$\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ (ber. 1 Mol).

$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SC}_2\text{H}_5]$ (575,12)

ber. N 2,44 C 41,80 H 4,34 S 5,57 Cr 18,06

gef. N 2,57 C 41,62 H 4,49 S 5,83 Cr 18,1

Magnetische Messung nach Gouy: diamagnetisch

Äquivalenzleitfähigkeit in THF:

3,21 mg $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SC}_2\text{H}_5]$ in 20,06 ml THF

$\kappa = 3585 \text{ l Mol}^{-1}$

$\chi_{20^\circ} = 2 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

$\mu = 72 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$

3) Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit HSC_6H_5

Einwaage: 665 mg (1,55 mmol) $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$

0,7 ml Eisessig

1 g HSC_6H_5

Lösungsmittel: 10 ml H_2O ; 2 ml CH_3OH

Ausbeute: ca. 89%

Gasanalyse: 33,7 ml (1,51 mmol) H_2 entspr. 0,97 Mol/Mol

$\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ (ber. 1 Mol).

$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4] [\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SC}_6\text{H}_5]$ (623,12)

ber. N 2,25 C 46,35 H 3,21 S 5,14 Cr 16,75

gef. N 2,55 C 46,63 H 3,39 S 5,33 Cr 16,63

Magnetische Messung nach Gouy: diamagnetisch

Äquivalenzleitfähigkeit in THF:

3 mg $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4] [\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SC}_6\text{H}_5]$ in 20,06 ml THF

$\kappa = 4150 \text{ l Mol}^{-1}$

$\chi_{20^\circ} = 1,84 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

$\mu = 76 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$

IV) Darstellung und Eigenschaften von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})]^-$

Die Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit Thio-p-kresol

$(\text{HSC}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p}))$ erfolgt wie unter II,3) bzw. III) bereits beschrieben.

Einwaage: 920 mg (2,14 mmol) $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$

0,9 ml Eisessig

1 g $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})$

Lösungsmittel: 20 ml H_2O ; 5 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Ausbeute: ca. 80-85%

Gasanalyse: 45,8 ml (2,03 mmol) H_2 entspr. 0,96 Mol/Mol

$\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ (ber. 1 Mol).

$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4] [\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})]$ (445,13)

ber. N 3,15 C 53,90 H 6,08 S 7,18 Cr 11,68

gef. N 3,27 C 53,72 H 5,96 S 7,13 Cr 11,52

Magnetische Messung nach Gouy: diamagnetisch

Äquivalenzleitfähigkeit:

THF: 1,76 mg $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4] [\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})]$ in 20,06 ml THF

$$\nu = 5050 \text{ l Mol}^{-1}$$

$$\chi_{20^\circ} = 1,0 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\mu = 51 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$$

Aceton: 2,51 mg $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4] [\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})]$ in 20,06 ml

Aceton

$$\nu = 7980 \text{ l Mol}^{-1}$$

$$\chi_{20^\circ} = 3,93 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\mu = 140 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$$

1) Oxydation von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4] [\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})]$ mit FeCl_3

Die Oxydation der genannten Verbindung erfolgt unter den bereits unter II,4) beschriebenen Bedingungen. Der braun-violette Niederschlag, der nach Abfiltrieren und mehrmaligem Waschen mit kaltem Wasser im Hochvakuum bei 0° mehrere Std. getrocknet wird, erweist sich auf Grund des IR-Spektrums als Gemisch der ein- und zweikernigen Neutral-Komplexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})$ und $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})$, die sich wegen der Zersetzlichkeit in allen organischen Solventien auch nicht chromatographisch voneinander trennen lassen.

V) Über das Verhalten von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ gegenüber elementarem Schwefel

In einem Einschlußrohr wird zu einer eingefrorenen Lösung von 435 mg (1,01 mMol) $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ in 20 ml THF ein Überschuß an Schwefel zugegeben. Nach dem Abschmelzen des Einschlußrohres wird bereits bei -60° unter Farbänderung der gelb gefärbten Lösung nach braunrot sämtliches CO eliminiert. Aus der abfiltrierten Lösung wird das $\text{Na}_2[\text{Cr}_2\text{S}_{13}]2\cdot\text{THF}$ mit Petroläther ausgefällt und durch mehrmaliges Umfällen aus THF-Petroläther oder chromatographisch über eine mit Cellulose beschickte Säule gereinigt, wobei mit THF oder Aceton eluiert werden kann. Die im Hochvakuum behandelte Verbindung ist eine braune, leicht hydrolysierbare, kristalline Substanz.

Ausbeute: ca. 80%

Gasanalyse: 224 ml (10 mMol) CO entspr. 10 Mol/Mol

$\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ (ber. 10 Mol).

$\text{Na}_2[\text{Cr}_2\text{S}_{13}]2\cdot\text{THF}$ (709,78)

ber. C 13,52 H 2,26 S 58,80 Na 6,48 Cr 14,65

gef. C 13,39 H 2,46 S 58,90 Na 6,73 Cr 14,55

Magnetische Messung nach Gouy: diamagnetisch

Äquivalenzleitfähigkeit:

1,92 mg $\text{Na}_2 \text{Cr}_2\text{S}_{13}$ 2 THF in 20,06 ml Aceton

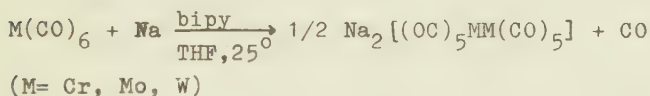
$v = 5650 \text{ l Mol}^{-1}$

$\chi_{20^\circ} = 1,47 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

$\mu = 83,0 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$

Z U S A M M E N F A S S U N G

Im ersten Teil der Arbeit wird ein einfaches Verfahren zur Darstellung der Dinatrium-dekacarbonyl-dimetallate(-I) der VI. Nebengruppe beschrieben, bei dem die Hexacarbonyle $M(CO)_6$ mit metallischem Natrium in Gegenwart geringer Mengen Bipyridyl-2,2' (bipy) unter Eliminierung von 1 Mol CO/Mol $M(CO)_6$ zu den zweikernigen Verbindungen $Na_2[M_2(CO)_{10}]$ reduziert werden:



Diese Darstellungsmethode beruht auf der intermediären Bildung von $Na^+ bipy^-$, das die schnelle Reduktion bewirkt.

Mit diesem präparativen Weg, der den bisher beschriebenen Reduktionen mit $NaBH_4$ in flüssigem NH_3 oder mit Alkali-amalgam in THF weit überlegen ist, konnte diese interessante und besonders reaktionsfähige Verbindungsklasse erstmalig in großen Ausbeuten und in analysenreiner Form zugänglich gemacht und damit auch die Struktur endgültig geklärt werden.

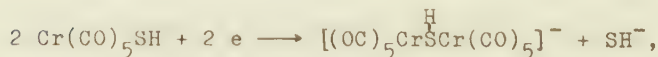
Auf Grund der IR- und 1H -NMR-Spektren sowie magnetochemischer Befunde liegt in den doppelt oktaedrisch konfigurierten Anionen eine direkte Metall-Metall-Bindung vor (D_{4d} -Symmetrie).

In der gleichen Weise lassen sich auch die Cyano-Komplexe des Chroms und Nickels $K_3[Cr(CN)_6]$ und $K_2[Ni(CN)_4]$ reduzieren, wobei im Falle des Chroms das grüne Hexacyanochromat(0), beim Nickel dagegen unter CN^- -Abspaltung das polymere, schwach paramagnetische $[Ni(CN)_3]^{3-}$ gebildet wird.

In Fortführung früherer Arbeiten, die Darstellung und Eigenschaften von ein- und zweikernigen Anionen- bzw. Neutral-Komplexen der Zusammensetzung $[Cr(CO)_5X]^-$, $Cr(CO)_5X$, $[Cr_2(CO)_{10}X]^-$ und $Cr_2(CO)_{10}X$ ($X = J, SCN, CN$) zum Gegenstand hatten, beschäftigt sich der zweite Teil dieser Arbeit mit der Frage der Existenz der analogen Schwefel-Derivate mit der Gruppierung $X = SH$ bzw. SR .

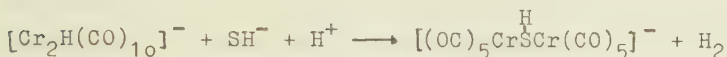
Das tiefgrüne, nur unterhalb -25° beständige, paramagnetische $Cr(CO)_5SH$ ($\mu_{eff.} = 1,81$ B.M.), in dem der Schwefel direkt an das Metall gebunden ist, bildet sich bei der Umsetzung einer wässrigen Lösung von $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$ mit gasförmigem SO_2 , das hierbei zum SH^- -Anion reduziert wird.

Das zweikernige Anion $[(OC)_5Cr\overset{H}{S}Cr(CO)_5]^-$ läßt sich einerseits durch Reduktion des $Cr(CO)_5SH$ mit Natriumamalgam in THF bzw. mit $NaBH_4$ in Wasser gemäß:



andererseits unter H_2 -Entwicklung durch Oxydation von

$\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit einer wässrigen Lösung von Na_2S darstellen:



In der gleichen Weise können auch die Mercapto-dekacarbonyldichromate(0) $[(\text{OC})_5\overset{\text{R}}{\text{Cr}}\text{SCr}(\text{CO})_5]^-$ gewonnen werden, wenn man anstelle von Na_2S die Mercaptane HSR ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$) verwendet.

In den zweikernigen Anionen $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SR}]^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$) sind die beiden pseudo-oktaedrisch konfigurierten Chromatome in einer gewinkelten Cr-S-Cr-Bindung über den drei-bindigen Schwefel miteinander verknüpft.

Schließlich läßt sich auch das einkernige Anion $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SR}]^-$ realisieren, wenn man auf die gleiche Weise $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit Thio-p-kresol ($\text{HSC}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})$) zur Umsetzung bringt.

Die Strukturen und Bindungsverhältnisse der neu dargestellten Verbindungen werden an Hand der IR- und ^1H -NMR-Spektren diskutiert.

L E B E N S L A U F

Siegfried B i r k l e

geboren am 31. Dezember 1939 in Mannheim

als Sohn des Elektroingenieurs Adolf Birkle
und seiner Ehefrau Paula, geb. Lorenz.

Seit August 1965 verheiratet

Schulbildung und Studium:

1945 - 1949 Volksschule in Sinzheim/Bühl

1949 - 1958 Markgraf-Ludwig-Gymnasium in Baden-Baden,

Reifezeugnis dieser Schule vom 29. März 1958.

Vom Sommersemester 1959 ab Studium der Chemie an der Uni-
versität Erlangen-Nürnberg

Diplomchemiker-Vorexamen am 29. November 1962

Diplomchemiker-Hauptexamen am 1. Dezember 1965

Thema: "Zur Frage der Existenz des zweikernigen

Chromcarbonylhydrids $\text{H}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}$ "

Vom 1. Januar 1965 bis 31. September 1966 studentische
bzw. wissenschaftliche Hilfskraft, seit 1. Oktober 1966
Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen
Assistenten am Institut für Anorganische Chemie II der
Universität Erlangen-Nürnberg.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hognl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
